Untersuchungen zur Synthese von Phosphorhomologen der Sulfonamide im freien und metallkomplexierten Zustand Ein überraschender Weg zu Komplexen mit Liganden auf Phosphinit-Basis

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
CHRISTINA ZEIHER
aus Tübingen

1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546522_0009

Untersuchungen zur Synthese von Phosphorhomologen der Sulfonamide im freien und metallkomplexierten Zustand Ein überraschender Weg zu Komplexen mit Liganden auf Phosphinit-Basis

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
CHRISTINA ZEIHER
aus Tübingen

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1984

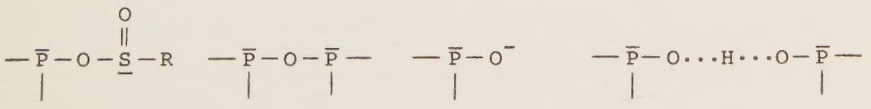
Dekan:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter:	Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Lindner

Abstract

ZEIHER, CHRISTINA

UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE VON PHOSPHORHOMOLOGEN DER SULFONAMIDE IM FREIEN UND METALLKOMPLEXIERTEN ZUSTAND - EIN ÜBERRASCHENDER WEG ZU KOMPLEXEN MIT LIGANDEN AUF PHOSPHINIT-BASIS

Auf der Suche nach Phosphorhomologen von Sulfonamiden werden erstmals systematische Untersuchungen zur Synthese von Sulfonylphosphanen und -phosphanoxiden bzw. Sulfinylphosphiniten und -phosphinaten beschrieben. Die Phosphor(III)-Verbindungen sind im freien Zustand nicht darstellbar; von den Phosphor(V)-Verbindungen sind nur die Sulfinylphosphinate $R'_2(O)PO(O)SR$ als Intermediate und durch ihre Symmetrisierungsprodukte nachweisbar. Beim Versuch, die Oxidfunktion gegen geeignete Komplexfragmente L_nM auszutauschen und die Phosphor(III)-Derivate durch Komplexstabilisierung zugänglich zu machen, werden Sulfinylphosphinite $R'_2PO(O)SR$ in Abhängigkeit von L_nM entweder als instabile Intermediate ($L_nM = M(CO)_5$; M = Cr, Mo, W) nachgewiesen oder am Komplex stabilisiert ($L_nM = BrMn(CO)_4$). Als Symmetrisierungs- und Folgeprodukte lassen sich die Komplexe $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ bzw. $[N(C_2H_5)_3H][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$ mit dem im freien Zustand instabilen Diphosphoxan-Brücken- und anionischen Phosphinitliganden charakterisieren. Bei der Umsetzung von $Na_2[(CO)_4MnP(C_6H_5)_2]$ mit SO_2Cl_2 entsteht anstelle eines Heterocyclopropans mit intakter Phosphido- und Sulfonylfunktion $cis\text{-}(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$ mit einem nahezu planaren Sechsringsystem, wo ein Phosphinigsäure- und ein Phosphinitligand über eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke miteinander verbunden sin Damit konnten folgende Liganden am Komplex aufgebaut werden:



Sulfinyl-phosphinit | Diphosphoxan | Phosphinit | Hydrogenbisphosphini

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Dr. W. Hiller und Herrn R. Fawzi recht herzlich.
Ferner danke ich allen Kollegen für Diskussionen und tatkräftige Hilfe.
Allen technischen Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit.
Besonderer Dank gilt auch den Angestellten des Instituts für Organische Chemie für die Aufnahme der Massen- und ^{1}H-NMR-Spektren.
Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, bin ich für die Gewährung eines Stipendiums für Doktoranden und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter der Leitung von
Herrn Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz
ausgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz
danke ich aufrichtig
für die großzügige Unterstützung und
sein stetes Interesse an dieser Arbeit

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	4
1.	Versuche zur Darstellung von Sulfonylphosphanen und -phosphanoxiden	4
1.1	Zur Problematik der Sulfonyl-Phosphor-Bindung .	4
1.1.1	Bindungsverhältnisse	4
1.1.2	Synthese und Stabilität	6
1.2	Versuche zur Darstellung von Sulfonylphosphanen bzw. Sulfinylphosphiniten des Typs $R'_2P\text{-}O_2SR$ . .	10
1.2.1	Umsetzung von Phosphan(derivat)en mit Sulfonylchloriden	10
1.2.2	Umsetzung von Chlorophosphanen mit Sulfinsäuren bzw. Sulfinaten	12
1.2.3	SO_2-Insertion in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung von Alkylphosphanen	13
1.2.4	Umsetzung von Phosphiniten mit Sulfinylchloriden	14
1.2.5	Gezielte S-Oxidation von Thiophosphiniten . . .	16
1.3	Versuche zur Darstellung von Sulfonylphosphanoxiden bzw. Sulfinylphosphinaten des Typs $R'_2(O)P\text{-}O_2SR$	17
1.3.1	Umsetzung von sekundären Phosphanoxiden mit Sulfonylchloriden	18
1.3.2	Umsetzung von Phosphinylchloriden mit Sulfinaten	20
1.3.3	SO_2-Insertion in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung von tertiären Alkylphosphanoxiden	23
1.3.4	Umsetzung von Phosphiniten mit Sulfonylchloriden	23

Seite

1.3.5 Gezielte S-Oxidation von Thiophosphinaten und Dithiophosphinaten 26

2. Versuche zur Darstellung von metallkomplexierten Sulfonylphosphanen bzw. Sulfinylphosphiniten - ein überraschender Weg zu Komplexen mit Liganden auf Phosphinitbasis 30

2.1 Prinzipielle Synthesemöglichkeiten und eigene Umsetzungen 31

2.2 Metallkomplexierte Sulfinylphosphinite des Typs $(CO)_5MP(C_6H_5)_2O(O)SR$ als instabile Intermediate bei der Bildung von Diphosphoxan-Komplexen des Typs $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W) 35

2.2.1 Darstellung und Eigenschaften 35

2.2.2 Diskussion der IR-, ^{31}P-NMR- und Massenspektren 40

2.2.3 Molekülstruktur von $[(CO)_5CrP(C_6H_5)_2]_2O$ 45

2.3 Diphenylphosphinito-P-Komplexe des Typs $[(C_2H_5)_3NH][OP(C_6H_5)_2M(CO)_5]$ (M = Cr, Mo, W) . . 48

2.3.1 Darstellung und Eigenschaften 48

2.3.2 Diskussion der IR-, ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren . . 51

2.3.3 Kristallstruktur von $[N(C_2H_5)_3H][O(C_6H_5)_2PW(CO)_5]$ 55

2.4 Cis-Tetracarbonylhydrogenbis(diphenylphosphinito-P)mangan(I) $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$ 58

2.4.1 Synthese und Spektren 59

2.4.2 Molekülstruktur von $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$ . . . 62

2.5 Komplexstabilisierung eines Sulfinylphosphinits am Beispiel $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2O(O)SCH_3]$ 65

Seite

EXPERIMENTELLER TEIL 67

1. Allgemeine Vorbemerkungen 67

1.1 Arbeitsmethodik 67

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen 67

1.3 Bemerkungen zu den Analysen 68

1.4 Bemerkungen zu den Messungen 69

2. Umsetzungen von Phosphan- bzw. Phosphanoxid-Derivaten zur Synthese von Verbindungen des Typs R'_2P-O_2SR bzw. $R'_2(O)P-O_2SR$ 69

2.1 Umsetzung von R'_2PH mit Phenylsulfonylchlorid ohne Base 69

2.1.1 Di-(t-butyl)phosphinylchlorid 70

2.1.2 Diphenylphosphinylchlorid 70

2.2 Umsetzung von R'_2PH mit Phenylsulfonylchlorid und Base 70

2.2.1 Di(t-butyl)phosphanoxid 71

2.2.2 Di(t-butyl)-S-phenylthiophosphinat 71

2.2.3 Diphenylphosphanoxid 71

2.2.4 Diphenyl(S-phenyl)thiophosphinat 71

2.3 Umsetzung von $(C_6H_5)_2PSi(CH_3)_3$ mit Sulfonylchloriden 71

2.3.1 Diphenylphosphinsäureanhydrid 72

2.3.2 S-p-Chlorphenyl(diphenyl)thiophosphinat 72

2.3.3 S-p-Fluorphenyl(diphenyl)thiophosphinat 72

2.4 Umsetzung von R'_2PCl mit Silberphenylsulfinat . 72

2.5 Umsetzung von tertiären Phosphanen mit SO_2 . . . 73

2.5.1 Methyldiphenylphosphanoxid 73

Seite

2.5.2 Allyldiphenylphosphanoxid 73

2.6 Umsetzung von R'_2POCH_3 mit Methylsulfinylchlorid 74

2.6.1 O-Methyl(diphenyl)phosphinat 74

2.6.2 S-Methyl(diphenyl)thiophosphinat 74

2.7 Umsetzung von $(C_6H_5)_2(O)PCl$ mit Silbersulfinaten 74

2.7.1 Methylsulfinyl(diphenyl)phosphinat (als Intermediat) 75

2.7.2 Methylsulfinylmethylsulfon 75

2.7.3 p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon 75

2.8 Umsetzung von $(C_6H_5)_2POCH_3$ mit Sulfonylchloriden 75

2.8.1 O-Methyl(diphenyl)phosphinat, S-Methyl(diphenyl)thiophosphinat 76

2.8.2 S-p-Tolyl(diphenyl)thiophosphinat 76

2.9 Oxidation von $(C_6H_5)_2(S)PSCH_3$ mit m-ClPBS . . . 76

2.9.1 Tetraphenylthiophosphinsäureanhydrid 76

2.9.2 Methylsulfinylmethylsulfon 77

2.10 Oxidation von $(C_6H_5)_2(O)PSR$ mit m-ClPBS 77

3. Darstellung von als Ausgangsverbindungen benötigten Phosphankomplexen des Typs $BrMn(CO)_4[P(C_6H_5)_2X]$ (X = Cl, CH_3, $C(CH_3)_3$, $CH_2CH{=}CH_2$) 77

3.1 $Br(CO)_4MnP(C_6H_5)_2Cl$ 78

3.2 $Br(CO)_4MnP(C_6H_5)_2CH_3$ 78

3.3 $Br(CO)_4Mn[P(C(CH_3)_3)_2H]$ 78

3.4 $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2CH_2CH{=}CH_2]$ 79

4. Oxidation von $Br(CO)_4Mn[P(CH_3)_2SCH_3]$ mit m-ClPBS 79

5. Darstellung von Diphosphoxan-Komplexen des Typs $[(CO)_4MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W) 79

Seite

5.1 Tetraphenyldiphosphoxanbis(pentacarbonyl-chrom(0)) 80

5.2 Tetraphenyldiphosphoxanbis(pentacarbonyl-molybdän(0)) 80

5.3 Tetraphenyldiphosphoxanbis(pentacarbonyl-wolfram(0)) 80

6. Darstellung von Diphenylphosphinito-P-Komplexen des Typs $[NEt_3H][OP(C_6H_5)M(CO)_5]$ (M = Cr, Mo, W) 81

6.1 Basische Hydrolyse der Chlorophosphan-Komplexe $(CO)_5MP(C_6H_5)_2Cl$ (M = Cr, Mo, W) 81

6.1.1 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)chrom(0) 81

6.1.2 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)molybdän(0) 81

6.1.3 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)wolfram(0) 82

6.2 Basische Hydrolyse der Diphosphoxan-Komplexe $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W) 82

6.2.1 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)chrom(0) 82

6.2.2 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)molybdän(0) 82

6.2.3 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)wolfram(0) 83

7. Darstellung von cis-Tetracarbonylhydrogenbis-(diphenylphosphinito-P)mangan(I) 83

8. Darstellung von Bromtetracarbonyl(diphenylmethylsulfinylphosphinito-P)mangan(I) 83

Seite

9. Kristallstrukturen von $[(CO)_5CrP(C_6H_5)_2]_2O$, $[N(C_2H_5)_3H][O(C_6H_5)_2PW(CO)_5]$ und $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$ 84

LITERATURVERZEICHNIS 86

ZUSAMMENFASSUNG 94

E I N L E I T U N G

Sulfonamide sind eine seit langem bekannte und wichtige Stoffklasse des Typs $R'_2N(O)_2SR$[1]. 1890 von Hinsberg[2] entdeckt spielen sie in der analytischen und präparativen Chemie eine große Rolle. 1908 beschreibt Gelmo erstmals die Synthese von 4-Aminophenylsulfonamid[3], ohne jedoch den medizinischen Wert zu erkennen. Aber schon ein Jahr später wurde die Bedeutung der Sulfonamidgruppe für die Farbstoffchemie von Dressel, Kothe und Hörlein[4] erkannt; sie verleiht Azofarbstoffen eine bemerkenswerte Licht- und Walkechtheit. Der Gedanke, derartige Azofarbstoffe chemotherapeutisch nutzbar zu machen, wurde erstmals 1934/35 von Mietzsch, Klarer und Domagk durch die Synthese und Wirksamkeit von Prontosilen verwirklicht[5,6]. Von da an setzte eine geradezu stürmische Entwicklung ein, wie ca. 1500 Literaturstellen schon 20 Jahre später dokumentieren[7].

Um so mehr fällt auf, daß die entsprechenden Sulfonylderivate der höheren 5B-Element-Homologen, $R'_2E(O)_2SR$ (E = P, As, Sb), bisher unbekannt sind. Für E = P findet man lediglich drei vergebliche Syntheseversuche[8-11]. So berichtet Schindlbauer[8] über Umsetzungen sekundärer Phosphan(derivat)e mit aromatischen Sulfonylchloriden. Sinn und Naumann[10] untersuchten die Reaktionen von Phosphiden mit Arylsulfonylchloriden bzw. Diarylsulfonen. Die genannten Autoren konnten zwar stets mehrere Produkte isolieren, die aber neben phosphor- oder schwefelhaltigen Gruppen lediglich die durch Redoxprozesse entstandenen Thiophosphinate $R'_2(O)PSR$ enthielten. Es erschienen auch Arbeiten mit Reaktionen,

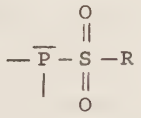
bei denen durch Phosphane oder Phosphite die Sulfoxylgruppe[12], die Sulfone[10] und selbst Schwefeldioxid[13-16] unter Phosphanoxid-Bildung reduktiv angegriffen werden. Zur Vermeidung solcher Redoxreaktionen wurden von Schindlbauer auch Phosphor(V)-Verbindungen, allerdings ebenso erfolglos, umgesetzt[8,9].

Die ersten systematischen Untersuchungen zum Problem der 5B-Element-Homologen von Sulfonamiden wurden am hiesigen Institut durchgeführt[17-20]. Um von vornherein störende Redoxprozesse zu vermeiden, wurden anfangs Verbindungen des Typs $R'_{5-n}E(O_2SR)_n$ (n = 1, 2; E = (N), P, As, Sb) mit pentavalenten 5B-Elementen aus den entsprechenden Chloriden und Natrium- bzw. Silbersulfinaten synthetisiert[17,19]. Mit den dabei gewonnenen Erfahrungen sollte der Zugang zu den gewünschten Verbindungen des Typs R'_2EO_2SR mit dreiwertigen 5B-Elementen leichter fallen. Sie lassen sich tatsächlich aus den Chloriden $(C_6H_5)_2ECl$ (E = As, Sb) und RSO_2M (M = Na, Ag) darstellen und weisen die ein- (E = As) bzw. zweizähnige Verknüpfung (E = Sb) über Sauerstoff auf[17]. Im Falle von Phosphor führte nur die Umsetzung von Trimethylsilyldiphenylphosphan mit Sulfonylchloriden (sog. Silylmethode) zu den analogen Verbindungen $(C_6H_5)_2PO_2SR$, die spektroskopischen Untersuchungen zufolge zwar die ersehnte P-S-Verknüpfung besitzen, aber als tautomere Sulfinylphosphanoxide vorliegen[17]. Solche Umlagerungen sind auch bei anderen Phosphor(III)-Derivaten bekannt, so z. B. bei Acyloxyphosphanen zu Acylphosphanoxiden[21-23] oder bei den sog. Arbusov-Michaelis-Kondensationsreaktionen[24-26].

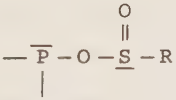
Es lag nun nahe, die Oxidfunktion am Phosphor gegen geeignete Komplexfragmente auszutauschen und beim gezielten Aufbau

der instabilen Atomgruppierungen $R'_2P(O)_2SR$ bzw. $R'_2PO(O)SR$ von metallkoordinierten Phosphanen bzw. Phosphiniten auszugehen. Entsprechende Umsetzungen zur komplexchemischen Stabilisierung sind bisher nicht durchgeführt worden.

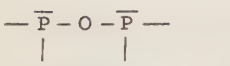
Im folgenden werden deshalb systematische Untersuchungen zum gezielten Aufbau von Sulfonyl-Phosphor-Verbindungen im freien wie im metallkomplexierten Zustand beschrieben. Die zahlreichen, sehr unterschiedlichen Methoden und Umsetzungen führten zwar nicht zum Nachweis von Sulfonylphosphanen (I) - sie sind offenbar zu instabil -, aber immerhin zu den ebenfalls sehr reaktiven bindungsisomeren Sulfinylphosphiniten (II) und damit zu weiteren interessanten Folgeprodukten auf Phosphinitbasis: Es wurden Komplexe isoliert mit dem im freien Zustand unbekannten Tetraphenyldiphosphoxanliganden (III) (= Phosphinigsäureanhydrid), dem anionischen Phosphinitliganden $(C_6H_5)_2PO^-$ (IV) und dem höchst interessanten System von Hydrogenbis(diphenylphosphinit) (V), wo ein Phosphinigsäure- und Phosphinit-Molekül über eine Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft sind.



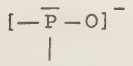
I: Sulfonylphosphan



II: Sulfinylphosphinit



III: Diphosphoxan



IV: Phosphinit

V: Hydrogenbisphosphinit

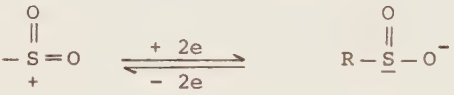
A L L G E M E I N E R T E I L

1 Versuche zur Darstellung von Sulfonylphosphanen und -phosphanoxiden

1.1 Zur Problematik der Sulfonyl-Phosphor-Bindung

1.1.1 Bindungsverhältnisse

Zwischen der Sulfonyl- und der Sulfinatgruppe RSO_2^+ bzw. RSO_2^- besteht formal folgende Redox-Beziehung: Ausgehend vom Sulfonylsystem, das bekanntlich sein elektrophiles Zentrum am Schwefel besitzt, erhält man nach Aufnahme eines Elektronenpaares das Sulfinatsystem, dessen nunmehr nukleophiles Zentrum hauptsächlich am Sauerstoff liegen wird:

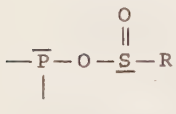


Was hier so streng unterscheidbar ist, wird in der Komplexchemie von Übergangsmetallen zum fließenden Übergang. Je nach Elektronenhaushalt der Metalle, d. h. je nach Lewis-Acidität bzw. -Basizität der Komplexfragmente resultiert die Verknüpfung über den Sauerstoff (Sulfinato-O-Komplex) oder über den Schwefel (Sulfinato-S-Komplex) des ambidenten RSO_2-Liganden. Systematische Untersuchungen über sein komplexchemisches Verhalten belegen die besondere Bedeutung seiner σ-Donor/π-Akzeptor-Wirkung auf Übergangsmetallionen[27,28]. Aufgrund des nichtbinden-

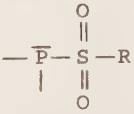
den, stereochemisch aktiven Elektronenpaares kann Phosphor(III) - ähnlich wie die zweiwertigen 6B-Elemente Schwefel und Selen[29] - gegenüber geeigneten π-Akzeptorliganden als π-Donor fungieren. Gerade dies ist aber Voraussetzung zur Ausbildung einer Element-Schwefel-Bindung zwischen der RSO_2-Gruppe und Koordinationszentren[27,28]. Wie in den Sulfonamiden $R'_2N(O)_2SR$ wird deshalb bei den homologen Phosphor-Verbindungen eine 5B-Element-Schwefel-Bindung erwartet. Tatsächlich konnten vor einiger Zeit Schmidt und Bipp[29] bei einer vergleichbaren Stoffklasse eine solche Phosphor(III)-Schwefel(VI)-Bindung verwirklichen. Sie erhielten bei der Reaktion eines sekundären Phosphans mit Chlorsulfonsäure die Phosphansulfonsäuren $R'_2P(O)_2SOH$, die aber nur unterhalb 0 °C beständig sind.

Natürlich ist eine Verknüpfung über Sauerstoff, wie sie in Verbindungen des Typs $(C_6H_5)_2EO_2SR$ der höheren Homologen Arsen(III) und Antimon(III) bereits verwirklicht ist[17], nicht ganz auszuschließen. Formal erhielte man die Stoffklasse der gemischten Anhydride von Phosphiniger Säure und Sulfinsäure $R'_2PO(O)SR$. Ganz sicher müßte aufgrund des veränderten σ-Donor-π-Akzeptor-Verhältnisses die einzähnige, esterartige Sulfinato-O-Verknüpfung in Phosphor-(V)-Verbindungen des Typs $R'_2(O)PO(O)SR$ vorliegen. In diesem Fall lägen gemischte Anhydride von Sulfin- und Phosphinsäuren vor. Die Stoffklasse gemischter Anhydride von Sulfon- und Phosphinsäuren konnte inzwischen Schindlbauer bei der Umsetzung von Silbersulfinat mit Phosphinylchloriden synthetisieren und charakterisieren[8]. Sein Ergebnis zeigt die Synthesemöglichkeit dieser Verbindungsklasse mit fünfwertigem Phosphor und der $(O)P-O_2SR$-Gruppierung an. In

Abb. 1 sind die denkbaren Verknüpfungsarten der Sulfonyl- bzw. Sulfinat-Gruppe mit Phosphor in Phosphanen bzw. Phosphanoxiden vergleichend zusammengefaßt.

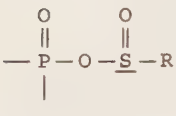


bzw.

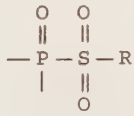


Sulfinylphosphinit

Sulfonylphosphan



bzw.



Sulfinylphosphinat

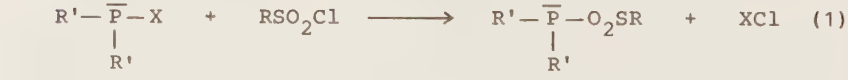
Sulfonylphosphanoxid

Abb. 1: Verknüpfungsmöglichkeiten der RSO_2-Gruppe mit Phosphanen bzw. Phosphanoxiden

1.1.2 Synthese und Stabilität

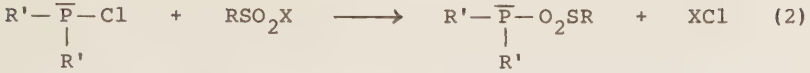
Zur Darstellung von Sulfonylphosphanen bzw. Sulfinylphosphiniten bieten sich neben der "klassischen" Methode aus Sulfonylchloriden und funktionellen Phosphanen nach Gl. (1) die folgenden prinzipiellen Möglichkeiten an:

a) Umsetzung von Phosphan(derivat)en mit Sulfonylchloriden



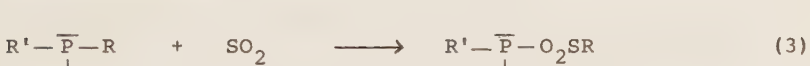
(X = Li, Na, H/Base, $Si(CH_3)_3$)

b) Umsetzung von Chlorophosphanen mit Sulfinaten

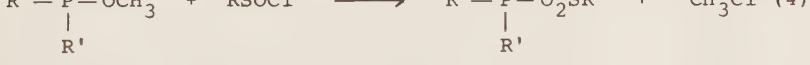


(X = Na, Ag, H/Base)

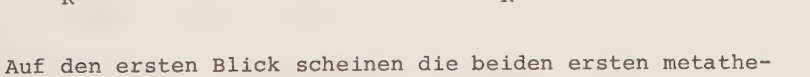
c) SO_2-Insertion in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung von Alkylphosphanen



d) Umsetzung von Phosphiniten mit Sulfinylchloriden

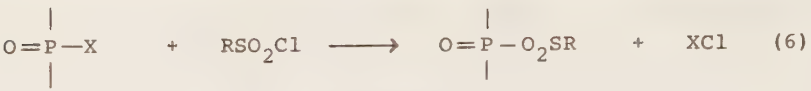


e) Gezielte S-Oxidation von Thiophosphiniten



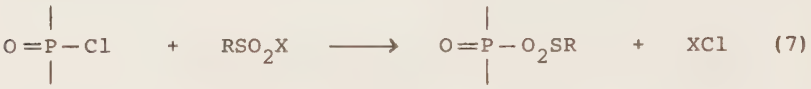
Auf den ersten Blick scheinen die beiden ersten metathetischen Umsetzungen bei milden Bedingungen am günstigsten zu sein, die weiteren gemäß Gln. (3 - 5) dagegen könnten unerwünschte Redoxvorgänge bzw. Umlagerungsreaktionen nach sich ziehen. Werden anstelle der Phosphan- die entsprechenden Phosphanoxid-Derivate $R'_2(O)PX$ (X = H, Na, R, Cl, OCH_3, $Si(CH_3)_3$) in o. g. Gleichungen eingesetzt, so können von vornherein etwaige Redoxvorgänge vermieden und möglicherweise die resultierenden Sulfonylphosphanoxide bzw. Sulfinylphosphinate erhalten werden:

a) Umsetzung von sekundären Phosphanoxiden mit Sulfonylchloriden



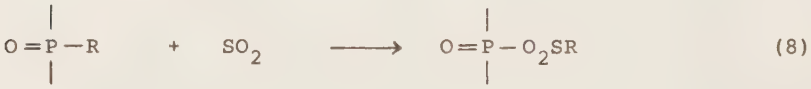
(X = Alkali, H/Base)

b) Umsetzung von Phosphinylchloriden mit Sulfinaten

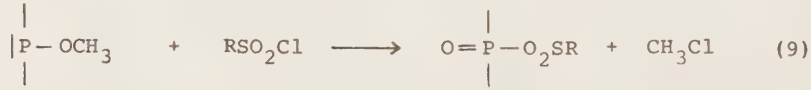


(X = Na, Ag, H/Base)

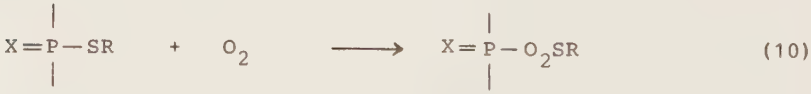
c) SO_2-Insertion in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung von Alkylphosphanoxiden



d) Umsetzung von Phosphiniten mit Sulfonylchloriden



e) Gezielte S-Oxidation von Thio- und Dithiophosphinaten



(X = O, S)

Wegen der starken Reduktionskraft des dreibindigen Phosphors wird die Übertragung der Sulfonylgruppe auf Phosphorderivate gemäß o. g. Gln. naturgemäß bei Phosphor(III)- schwieriger als bei Phosphor (V)-Verbindungen. Bisher wurden keine

geeigneten Bedingungen gefunden, die die Reduktion der Sulfonylgruppe und die Oxidation von Phosphor(III) erschweren oder gar verhindern. So reduziert Triphenylphosphan - es bildet sich quantitativ das Phosphanoxid - Phenylsulfonylchlorid unter starker Wärmetönung zu Phenylsulfinsäure, Thiophenol und Diphenyldisulfid[11]. Ähnlich wirkt Triphenylphosphit auf Phenylsulfonylchlorid, wobei Phenyldisulfid und Triphenylphosphat entstehen[31]. Die Umlagerungen von Phosphiniger Säure zu sekundären bzw. ihrer Ester zu tertiären Phosphanoxiden[32-34] und von Carboxyphosphanen zu Acylphosphanoxiden[21,22], aber auch die Dibasizität der Phosphonsäure sind weitere wichtige Beispiele für die leichte Oxidierbarkeit der Phosphor(III)-Komponente.

Triebfeder für dieses "Arbusov-ähnliche" und im Vergleich zu Aminen wegen der d-Orbitale grundsätzlich andere Verhalten von Phosphor(III) ist der Energiegewinn beim Knüpfen zweier neuer Bindungen, der die Promotionsenergie nach Phosphor(V) mehr als kompensiert. Dagegen reicht im Falle der Homologen Arsen und Antimon die gewonnene Bindungsenergie nicht mehr dazu aus, weshalb man speziell beim Antimon derartige Oxidationen - entsprechend dem positiven elektrochemischen Normalpotential E(III)/E(V) von ca. 0,57 eV (E = As, Sb)[35] - nicht kennt. Daher gelingt bei diesen dreiwertigen Elementen die Isolierung über Sauerstoff gebundener Sulfinylarsinite und -antimonite[17].

1.2 Versuche zur Darstellung von Sulfonylphosphanen bzw. Sulfinylphosphiniten des Typs $R'_2P\text{-}O_2SR$

Die eigenen experimentellen Arbeiten zur Synthese von Sulfonylphosphanen des Typs $R'_2P\text{-}O_2SR$ ($R' = C_6H_5$, $C(CH_3)_3$; R = Alkyl, Aryl) umfassen sämtliche in Kap. 1.1.2 skizzierten Synthesemöglichkeiten gemäß Gln. (1 - 5), die in der Literatur noch nicht beschrieben waren; in einigen Fällen wurden aber auch Experimente wiederholt bzw. modifiziert.

1.2.1 Umsetzung von Phosphan(derivat)en mit Sulfonylchloriden

Über die Reaktion von Organylsulfonylchloriden mit sekundären Phosphanen bzw. Phosphanderivaten gemäß Gl. (1) ist bisher von zwei Arbeitsgruppen berichtet worden; mit Diphenylphosphan $(C_6H_5)_2PH$[8] bzw. Alkalidiphenylphosphid $(C_6H_5)_2PK$[10] werden zwar die erhoffte Eliminierung von HCl bzw. KCl beobachtet, aber auch unerwünschte Redoxprozesse der Edukte. Von den letztlich isolierbaren Phosphinsäurederivaten enthalten lediglich die Thiophosphinate $(C_6H_5)_2(O)PSR$ die - wenn auch veränderte - Phosphor- als auch Schwefelkomponente im gleichen Molekül. Die eigenen gleich zu Beginn dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen mit $(C_6H_5)_2PH$ bestätigen diesen Sachverhalt und darüberhinaus einen quantitativen Umsatz beim Molverhältnis 2 : 1 der Edukte $(C_6H_5)_2PH$ und RSO_2Cl. Auch der Austausch der Phenyl- gegen t-Butylsubstituenten brachte keine Änderung der Reaktionsweise aus sterischen Gründen. Im Gegenteil, das stärker basische und leichter oxidierbare Phosphan $[C(CH_3)_3]_2PH$ reagiert sehr viel schneller; das bei $(C_6H_5)_2PH$ noch spektroskopisch

identifizierbare Intermediat $R'_2(O)PCl$ läßt sich nicht mehr nachweisen. Insgesamt findet folgender Formelumsatz statt:

$$2\ R'_2PH + RSO_2Cl \longrightarrow 2\ R'_2(O)PH + [ClSR] \quad (a)$$

$$R'_2(O)PH + [ClSR] \longrightarrow R'_2(O)PCl + [HSR] \quad (b)$$

$$R'_2(O)PCl + [HSR] \xrightarrow[-\ [NEt_3H]Cl]{+\ NEt_3} R'_2(O)PSR \quad (c)$$

$$2\ R'_2PH + RSO_2Cl \xrightarrow[-\ [NEt_3H]Cl]{+\ NEt_3} R'_2(O)PH + R_2(O)PSR \quad (11)$$

($R' = C_6H_5$, $C(CH_3)_3$; $R = C_6H_5$)

Ohne Basenzusatz wird die Reaktion nach dem Halogen-Wasserstoff-Austausch unterbrochen; neben dem Phosphinylchlorid $R'_2(O)PCl$ werden die Thiole RSH bzw. ihre Folgeprodukte, die Disulfide RSSR, isoliert. Sind dagegen geringste Spuren an Wasser bei o. g. Reaktion vorhanden, so wird wegen der Konkurrenzreaktion zu Teilschritt (c) Diphenylphosphinsäure gefunden.

Schließlich wurden auch Umsetzungen von Sulfonylchloriden mit Diphenyltrimethylsilylphosphan durchgeführt. Die Vorteile dieser "Silylmethode" liegen in der sauberen Reaktionsführung bei milden Bedingungen und mit leicht abtrennbarem $(CH_3)_3SiCl$. Doch trotz der guten Abgangsgruppe und peinlichstem Luft- und Wasserausschluß traten wieder nur Redoxprozesse zwischen dem Sulfonyl- und Phosphansystem auf. Dies deckt sich nur teilweise mit den Untersuchungen von Thekumparampil[17], der bei analogen

Umsetzungen Sulfinylphosphanoxide $(C_6H_5)_2(O)P(O)SR$ erhielt und ihre Bildung mit einer Arbusov-Michaelis-ähnlichen Umlagerung von äußerst instabilen tautomeren Intermediaten, den Sulfinylphosphiniten $(C_6H_5)_2PO(O)SR$, erklärte. Nach einer vollständigen Produktanalyse der eigenen Umsetzungen, die ^1H- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch verfolgt wurden, ergibt sich folgender Formelumsatz, wenn Silylphosphan und Sulfonylchlorid im Molverhältnis 5 : 3 eingesetzt werden:

$$5\ (C_6H_5)_2PSi(CH_3)_3 + 3\ RSO_2Cl \longrightarrow 3\ (C_6H_5)_2(O)PSR + [(C_6H_5)_2(O)P]_2O + 3\ (CH_3)_3SiCl + Si_2(CH_3)_6 \quad (12)$$

$(R = CH_3, C_6H_4F, C_6H_4Cl)$

Die überraschende Bildung von Hexamethyldisilan, das ^1H-NMR-spektroskopisch eindeutig (δ = 0,08 ppm in $CDCl_3$) nachgewiesen wurde, ist ein Beweis für den sehr schnellen Primärschritt, die bevorzugte Oxidation der Phosphankomponente, andernfalls sollte das Disiloxan $[(CH_3)_3Si]_2O$ auftreten.

Gemeinsam ist allen unter diesem Kapitel aufgeführten Reaktionen, daß stets Veränderungen der Sulfonylgruppe beobachtet werden; unter Phosphinylbildung wird Schwefel(VI) stets zu Schwefel(IV)[17] bzw. zu Schwefel(II) reduziert.

1.2.2 Umsetzung von Chlorophosphanen mit Sulfinsäuren bzw. Sulfinaten

Eine zweite metathetische Umsetzung zur Synthese von Sulfonylphosphanen bzw. Sulfinylphosphiniten bietet sich an, wenn

die in Kap. 1.2.1 genannten Reaktionspartner umgepolt werden, und Chlorophosphane mit Sulfinsäuren oder Sulfinaten umgesetzt werden. Die im Falle von R' = C_6H_5 und X = Alkalimetall schon von Schindlbauer[9] begonnenen Umsetzungen wurden geprüft und auf R' = C_6H_5 bzw. $C(CH_3)_3$ und X = Ag ausgedehnt.

$$2\ R'_2PCl + RSO_2X \longrightarrow R'_2(O)PSR + R'_2(O)PCl + XCl \quad (13)$$

$$(R = C_6H_5,\ C(CH_3)_3;\ X = Na,\ Ag,\ H/Base;\ R = C_6H_5)$$

Mit Natriumsulfinat läßt sich die Phosphor-Chlor-Bindung nur schwer spalten; nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur hat sich erst die Hälfte des Chlorids umgesetzt wie man anhand der ^{31}P-NMR-Spektren und der abgeschiedenen NaCl-Mengen leicht feststellen kann. Sehr viel schneller läuft die Reaktion nach der sog. "Silbersalz-Methode" ab.

Der Umsetzung mit Sulfinsäuren sind von Anfang an enge Grenzen gesetzt; sie sind im freien Zustand sehr unbeständig und neigen auch ohne Reaktionspartner zur Disproportionierung[36]. Aufgrund dieser Literaturkenntnis und der schon beim ersten Versuch gewonnenen Erfahrungen bei der Darstellung und Umsetzung von Phenylsulfinsäure[37] bzw. ihrer Folgeprodukte wurde von weiteren Untersuchungen Abstand genommen.

1.2.3 SO_2-Insertion in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung von Alkylphosphanen

Eingehende Literaturrecherchen ergaben, daß bei Insertionsreaktionen von Schwefeldioxid mit sekundären[16] und tertiären

Phosphanen[13,14] SO_2 im allgemeinen reduktiv angegriffen wird, wobei hauptsächlich das entsprechende Phosphanoxid, teilweise aber auch das -sulfid entsteht. Die einzige Ausnahme wird im Fall von Tris(o-tolyl)phosphan berichtet, das wegen der abschirmenden Wirkung der orthoständigen Methylgruppen mit SO_2 ein stabiles 1 : 1-Addukt bildet[15]. Die Spaltung einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung wird in keinem Fall beobachtet. Da bisher ausschließlich binäre Phosphane des Typs R'_3P zum Einsatz kamen, wurden für die eigenen Untersuchungen Alkyldiphenylphosphane des Tpys $(C_6H_5)_2PR$ (R = CH_3, CH_2-CH=CH_2) ausgewählt. Speziell beim Allylliganden wurde eine leichtere P-C-Bindungsspaltung erwartet. Trotz mehrfacher Modifizierung der Reaktionsbedingungen - vom einfachen Durchleiten von gasförmigem SO_2 durch Phosphanlösungen bis zur energischen Reaktion im Einschlußrohr bei +60 °C - wurde wieder nur die Phosphankomponente oxidiert. Eine Insertionsreaktion fand nicht statt, auch keine Adduktbildung von SO_2 an die allylische Doppelbindung:

$$2\ (C_6H_5)_2PR\ +\ SO_2 \longrightarrow 2\ (C_6H_5)_2(O)PR\ +\ S\cdots \quad (14)$$

In den ^{31}P-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte waren nur die Singulettsignale der entsprechenden Oxide, nie die der Sulfide zu finden. Außer elementarem (meist polymerem Schwefel) wurden keine schwefelhaltigen Produkte identifiziert.

1.2.4 Umsetzung von Phosphiniten mit Sulfinylchloriden

Prinzipiell sollten sich Phosphinigsäureester des Typs

R'_2POCH_3 mit Sulfinylchloriden zu Sulfinylphosphiniten umsetzen lassen, da die Methyl-Sauerstoff-Bindung leichter gelöst werden kann als die Phosphor-Sauerstoff-Bindung. Entsprechende Umsetzungen waren bisher nicht beschrieben. Es ist aber bekannt, daß Methylphosphinite mit sauerstoffhaltigen Säurechloriden "Arbusov-Michaelis-Kondensationen" eingehen; bei der Reaktion mit z. B. Acylhalogeniden entstehen Acylphosphanoxide[38-40]. Es überrascht deshalb nicht, daß wegen dieser Sauerstoff-Affinität von Phosphor(III) auch diese Synthesevariante erfolglos blieb. Die Chlormethanabspaltung setzt zwar schon bei tiefen Temperaturen (-50 °C) ein, am Ende werden aber nur die beiden Ester $(C_6H_5)_2(O)POCH_3$ und $(C_6H_5)_2(O)PSCH_3$ im exakten Molverhältnis 1 : 1 nachgewiesen, wenn die beiden Edukte Phosphinit und RSOCl im Molverhältnis 2 : 1 eingesetzt werden. Die beiden Ester können destillativ getrennt werden.

$$2\ (C_6H_5)_2POCH_3 + CH_3SOCl \xrightarrow[-\ CH_3Cl]{} (C_6H_5)_2(O)POCH_3 + (C_6H_5)_2(O)PSCH_3 \qquad (15)$$

Auf anfänglich verwendetes Dichlormethan als Lösungsmittel kann verzichtet werden, da ohne Lösungsmittel die gleiche Reaktion, aber sehr viel schneller abläuft. Man erhält in jedem Fall - nach kurzzeitigem Anlegen von Hochvakuum zur Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile - ein zähes Öl, das nur die beiden o. g. Komponenten enthält.

Vermutlich läuft auch diese Umsetzung "Arbusov-Michaelis"-ähnlich unter primärer Bildung eines instabilen Intermediats ab, des Sulfinylphosphanoxids $(C_6H_5)_2(O)P(O)SR$, das von

Thekumparampil[17] nachgewiesen wurde, das aber in Gegenwart von reaktivem Phosphinit gezielt am Schwefel zum Thiophosphinat reduziert wird. Damit läuft diese Umsetzung in ähnlicher Weise ab, wie die von Methyldiphenylphosphinit mit Sulfonylchloriden, wenn im Molverhältnis 3 : 1 umgesetzt wird (vgl. Kap. 1.3.4). Der in Abb. 2 skizzierte mechanistische Vorschlag zum Reaktionsablauf gemäß Gl. (15) stützt sich auf die Ergebnisse aus Untersuchungen über "Arbusov-Michaelis"-ähnliche Reaktionen[24-26,32-34], auf die Befunde von Thekumparampil[17] und Gutensohn[20], sowie auf die eigenen Erfahrungen in den vorstehenden Kapiteln.

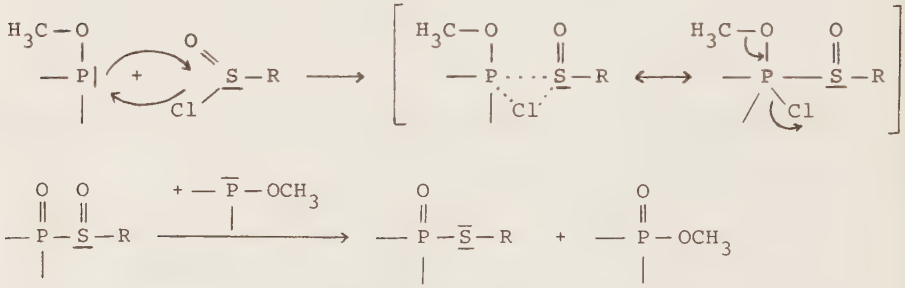


Abb. 2: Vorschlag zum Reaktionsablauf von Methyldiphenylphosphinit mit Sulfinylchlorid

1.2.5 Gezielte S-Oxidation von Thiophosphiniten

An Übergangsmetalle koordinierte Thiolat- bzw. Sulfenylliganden RS-M lassen sich durch selektive Oxidationsmittel am Schwefelatom gezielt zu Sulfinyl- bzw. Sulfonylliganden RS(O)-M bzw. $RS(O)_2$-M oxidieren[41-44]. Eine Übertragung dieser Oxidation auf das Schwefelatom von Thiophosphiniten R'_2P-SR stößt auf prinzipielle Schwierigkeiten. Genauso wie zwischen sekundären

Phosphanoxiden $R'_2P(O)H$ und Phosphinigsäuren R'_2POH[32-34] kann auch zwischen tertiären Phosphansulfiden und Thiophosphiniten[45-47] ein substituenten- und temperaturabhängiges Gleichgewicht formuliert werden:

Nur elektronisch geeignete und sterisch anspruchsvolle Substituenten R (R = CF_3, n-Butyl)[48,49] begünstigen die Thiolform. Bei Methyl- und Aryl-Substituenten liegt das Tautomeriegleichgewicht ganz auf der Seite der Thionoform, weshalb gezielte S-Oxidationen gar nicht erst versucht wurden. Selbst beim Vorliegen tautomeriestabiler Thiophosphinite würde mit Sicherheit neben dem Schwefel- auch das Phosphoratom oxidiert werden; solche Verbindungen sind aber bei gezielten S-Oxidationen der leichter zugänglichen Thiophosphinate, die in Kap. 1.3.5 diskutiert werden, zu erwarten.

1.3. Versuche zur Darstellung von Sulfonylphosphanoxiden bzw. Sulfinylphosphinaten des Typs $R'_2(O)P\text{-}O_2SR$

Zur Vermeidung der o. g. Redoxreaktionen wurden nun pentavalente Verbindungen vom Phosphanoxid- bzw. Phosphinyl-Typ bei den in Kap. 1.1.2 aufgeführten Umsetzungen gemäß Gln. (6 - 10) eingesetzt, wobei die möglicherweise stabileren Sulfonylphosphanoxide $R'_2(O)P(O)_2SR$ bzw. Sulfinylphosphinate $R'_2(O)PO(O)SR$ entstehen sollten. Bis auf die von anderen[8-11] bereits einge-

hend untersuchte erste Methode gemäß Gl. (6) wurden alle Synthesemöglichkeiten in eigenen Versuchsreihen geprüft.

1.3.1 Umsetzung von sekundären Phosphanoxiden mit Sulfonylchloriden

Sinn und Naumann[10] erhielten bei der Einwirkung von Natriumdiphenylphosphanoxid auf p-Tolylsulfonylchlorid nach Entfärbung und Selbsterwärmung der Reaktionsmischung einen Niederschlag von NaCl und Natriumdiphenylphosphinat und den destillativ abtrennbaren Thioester $(C_6H_5)_2(O)PSC_6H_5CH_3$-p:

$$3\ R'_2(O)PNa + RSO_2Cl \xrightarrow{-\ NaCl} 2\ R'_2(O)PONa + R'_2(O)PSR \qquad (16)$$

$$(R' = C_6H_5,\ R = p\text{-}CH_3C_6H_4)$$

Die Arbeitsgruppe von Schindlbauer[8] setzte Diphenyl-, Dibenzyl- und Di-n-hexylphosphanoxid mit Arylsulfonylchloriden in Gegenwart von Pyridin um, konnte aber nach der Aufarbeitung nur die jeweiligen Phosphinsäuren isolieren. Schindlbauer führte ihre Bildung ausschließlich auf die Reaktion der Phosphanoxide mit Spuren von Wasser und Säure (in den verwendeten Sulfonylchloriden) und nicht auf eine tatsächliche Umsetzung mit dem Sulfonylchlorid zurück. Diese Interpretation muß angezweifelt werden. Eigenen Erfahrungen zufolge mit der sehr ähnlichen Reaktion gemäß Gl. (7), die zur gleichen Stoffklasse führt und im nächsten Kapitel diskutiert wird, könnte zwar nicht das gewünschte Sulfonylphosphanoxid, sondern das sehr instabile bindungsisomere Sulfinylphosphinat entstehen, das sich als gemisch-

tes Anhydrid einer Phosphin- und Sulfinsäure sofort "symmetrisiert". Aus dem so gebildeten Phosphinsäureanhydrid läßt sich nun durch Spuren von Wasser die Bildung der Phosphinsäuren plausibler ableiten (vgl. Abb. 3).

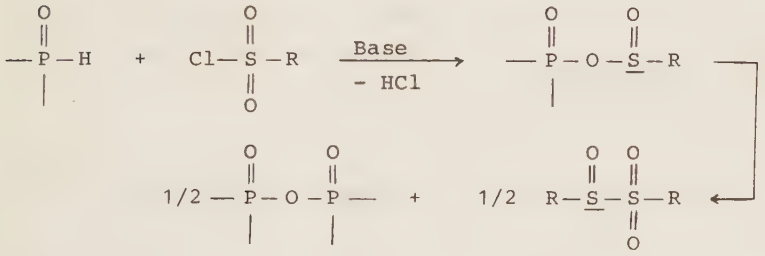


Abb. 3: Vorschlag zum Reaktionsablauf von sekundären Phosphanoxiden mit Sulfonylchloriden (zu Lit. 8)

Trotz des elektrophilen Zentrums am Schwefel des Sulfonylchlorids, das die P-S-Verknüpfung favorisieren sollte, wird sich die im Vergleich zur P-S- thermodynamisch stabilere P-O-Bindung leichter bilden. In Thiophosphinaten z. B. stellt die P-S-Bindung die schwächste Stelle im Molekül dar, da ein hydrolytischer, oxidativer oder reduktiver Angriff diese Bindung wieder löst[9]. Die Symmetrisierung gemischter Anhydride wurde an anderen Systemen ebenfalls beobachtet[50-52] und kann im vorliegenden Fall auf die Basizität des Schwefels zurückgeführt werden, die nicht das symmetrische Sulfinsäureanhydrid, sondern das unsymmetrische Sulfinylsulfon bevorzugt. Im Gegensatz zum Sulfinylphosphinat ist das sauerstoffreichere Sulfonylphosphinat $(C_6H_5)_2(O)PO(O)_2SR$ - das gemischte Anhydrid von Phosphin-

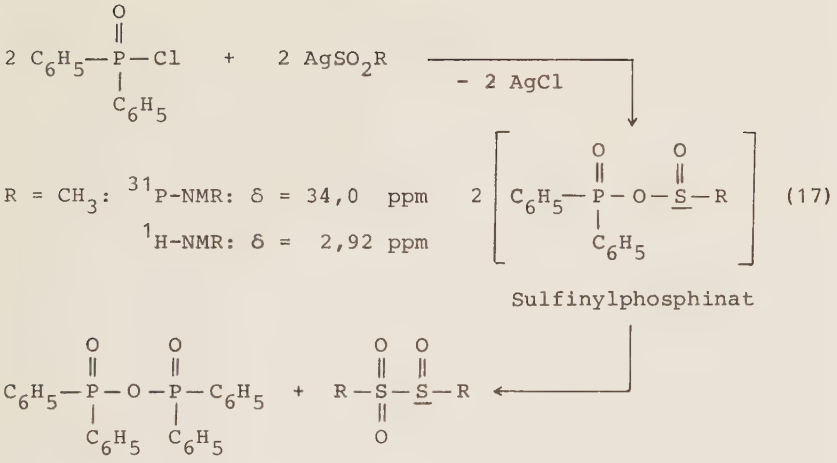
und Sulfonsäure - stabil[8]; eine "Symmetrisierung" würde keinen Energiegewinn bringen.

Wegen des vorliegenden 3-Komponenten Systems bei o. g. Reaktion - Phosphanoxid, Sulfonylchlorid und Base - und der Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Ammoniumchlorids wurde der tatsächliche Reaktionsablauf dieser Umsetzung nicht näher untersucht. Die Ergebnisse im folgenden Kapitel bestätigen aber die hier angestellten Vermutungen.

1.3.2 Umsetzung von Phosphinylchloriden mit Sulfinaten

Die im vorstehenden Kapitel genannten Reaktionspartner werden wieder sozusagen "umgepolt". Bei der Einwirkung von Phosphinylchlorid auf Natriumsulfinat beobachtet Schindlbauer keinerlei Reaktion[9]; die P-Cl-Bindung ist offenbar zu stark. Wird dagegen Phosphinylchlorid mit der äquimolaren Menge Silbersulfinat in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur behandelt, so findet augenblickliche Reaktion statt; man beobachtet Silberchlorid-Abscheidung und die erhoffte Bildung eines Sulfinylphosphinats, das aber nur als instabiles Intermediat nachgewiesen werden kann. Am Ende werden stets Diphenylphosphin- und Sulfinsäureanhydrid isoliert, die mit Ether sauber getrennt werden können (vgl. Gl. (17)).

Die schon so häufig erfolgreiche "Silbersalz-Methode" zwingt auch hier zur gewünschten kinetisch-kontrollierten Produktbildung eines Sulfinylphosphinats, des gewünschten Anhydrids von Diphenylphosphin- und Sulfinsäure. Aus thermodynamischen Gründen "disproportioniert" dieses allerdings sehr rasch und schon bei Raumtemperatur in die beiden homogenen Anhydride. Im Falle des Sulfinsäurederivats entsteht allerdings anstelle des symme-



trischen Anhydrids das von Bredereck[53] erstmals charakterisierte unsymmetrische, aber sehr viel stabilere Tautomere, das Sulfinylsulfon $R(O)SS(O)_2R$. Es wird ebenfalls als "Disproportionierungs-" - oder besser "Symmetrisierungsprodukt" - des gemischten Anhydrids R(O)SO(O)CR nach der Reaktion von Sulfinaten mit Carboxylchloriden nachgewiesen[54]. Derartige "Symmetrisierungsreaktionen" gemischter Anhydride werden auch - nach entsprechender Energiezufuhr - bei Carboxyphosphinaten beobachtet[50-52].

Die eigenen Umsetzungen wurden vor allem NMR-spektroskopisch verfolgt und die Endprodukte nach ihrer Trennung IR-, ^{31}P- bzw. ^{1}H-NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Man erkennt speziell für R = CH_3 kurz nach dem Zusammengeben der Edukte, daß neben den letztlich resultierenden Zersetzungsprodukten das sehr instabile, weil rasch verschwindende Sulfinylphosphinat entsteht. Die kurzlebigen Signale bei δ = 34 ppm im ^{31}P- und δ = 2,92 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum müssen der gewünsch-

ten Verbindung zugeordnet werden: Die Lage des Phosphorsignals ist typisch für $(C_6H_5)_2(O)PO$-Gruppierungen[55], die des Protonensignals für einzähnige O-Verknüpfung der RSO_2-Gruppe mit Phosphor(V)[19]. Im Falle der p-Tolylverbindung war ein eindeutiger spektroskopischer Nachweis schwieriger, da zwar wieder bei δ = 34 ppm ein sehr schwaches Phosphorsignal, aber ein wenig signifikantes Protonensignal bei δ = 2,42 ppm für die p-ständige Methylgruppe auftrat. Der IR-spektroskopische Nachweis des Intermediats läßt sich nicht durchführen, da für alle drei Verbindungen die charakteristischen P-O- bzw. S-O-Valenzschwingungen im gleichen Frequenzbereich erwartet werden und Überlagerungen stören. Allerdings lassen sich die Endprodukte IR-spektroskopisch eindeutig identifizieren. Wie ein Spektrenvergleich zeigt, erhält man nach dem quantitativen Abtrennen des Diphenylphosphinsäureanhydrids z. B. p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon: charakteristisch heben sich die drei starken Absorptionen $\nu_{as} + \nu_s(SO_2)$ und ν(S=O) bei ca. 1330, 1140 und 1080 cm^{-1} von den übrigen R-internen ab. Methylsulfinylmethylsulfon kann darüberhinaus durch ein ^{1}H-NMR-Spektrum charakterisiert werden: es weist zwei Protonensinguletts bei δ = 3,27 bzw. 2,94 ppm auf.

Bei dieser Reaktion wurden erstmals instabile Sulfinylphosphinate des Typs $R'_2(O)P\text{-}O(O)SR$ als Intermediate nachgewiesen und durch ihre Folgeprodukte eindeutig charakterisiert. Wie später gezeigt wird treten ähnliche Intermediate und Folgeprodukte bei analogen komplexchemischen Umsetzungen auf, d. h. wenn die Oxidfunktion durch geeignete Komplexfragmente ersetzt wird.

1.3.3 SO_2-Insertion in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung von tertiären Alkylphosphanoxiden

Gezielte Einschiebungsreaktionen von SO_2 in gemischte tertiäre Phosphanoxide des Typs PRR'R'' bzw. PR'_2R sind bisher nicht in der Literatur beschrieben. Da aber bei den bisherigen SO_2-Insertionsversuchen mit sekundären und tertiären Phosphanen stets entsprechende Phosphanoxide und -sulfide entstanden, die sich gegenüber im Überschuß vorhandenem Schwefeldioxid resistent verhielten[13,14], mußten den eigenen Versuchen mit gasförmigem oder flüssigem SO_2 nur geringe Erfolgsaussichten eingeräumt werden. Als Ausgangsverbindungen wurden die beiden Alkyldiphenylphosphanoxide $(C_6H_5)_2(O)PR$ (R = CH_3, CH_2-CH=CH_2) gewählt. Die anfänglich milden Bedingungen - Durchleiten von gasförmigem SO_2 durch die Phosphanoxid-Lösungen bei tiefer Temperatur (-20 °C) - wurden stufenweise in zahlreichen Versuchen langsam gesteigert - bis zur Umsetzung mit kondensiertem SO_2 bei +60 °C im Bombenrohr. In keinem Fall wurden SO_2-Insertionsreaktionen in die Phosphor-Phenyl- oder Phosphor-Alkyl-Bindungen beobachtet; bemerkenswerterweise wurden die tertiären Phosphanoxide stets unzersetzt zurückgewonnen.

1.3.4 Umsetzung von Phosphiniten mit Sulfonylchloriden

In Analogie zur klassischen Umsetzung von Methylphosphiniten mit Acylhalogeniden nach Arbusov, bei der Acylphosphanoxide entstehen, wird auch bei der 1 : 1-molaren Umsetzung mit Sulfonylchloriden die Umlagerung in das entsprechende Phosphanoxidderivat beabsichtigt; bei den üblicherweise milden Bedingungen

dieser Reaktion ließ sich wieder die Bildung der in Kap. 1.3.2 nachgewiesenen Sulfinylphosphinate oder gar der bindungsisomeren Sulfonylphosphanoxide erwarten.

Man erhält aber nach kurzzeitigem Anlegen von Hochvakuum zur Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile ein sich langsam gelb färbendes, zähes Öl, das aus drei Komponenten besteht. Nach einer vollständigen Produktanalyse enthält es 30 - 40 % nicht umgesetztes RSO_2Cl und zu etwa 60 % die beiden Phosphinate $(C_6H_5)_2(O)POCH_3$ und $(C_6H_5)_2(O)PSR$ - den ^{31}P-NMR-Spektren zufolge - im exakten Molverhältnis 2 : 1. Wird deshalb speziell für $R = CH_3$ dieselbe Reaktion mit dreifachem Überschuß an Methylphosphinit wiederholt, so läßt sich am Ende kein Sulfonylchlorid mehr nachweisen, aber wieder die beiden Esterkomponenten. Dementsprechend läuft eine neuartige Reaktion von allgemeinem Charakter ab, wenn Methylphosphinite mit Alkyl- oder Arylsulfonylchloriden behandelt werden:

$$3\ (C_6H_5)_2POCH_3 + RSO_2Cl \xrightarrow[-\ CH_3Cl]{} (C_6H_5)_2(O)PSR + 2\ (C_6H_5)_2(O)POCH_3 \qquad (18)$$

$R = CH_3,\ p\text{-}CH_3C_6H_4$

Auch bei diesem Reaktionsweg wurde weder das Sulfonylphosphanoxid $(C_6H_5)_2(O)P(O)_2SR$ noch das Sulfinylphosphinat $(C_6H_5)_2(O)PO(O)SR$ isoliert. Dies unterstützt die Vermutung von Arbusov, daß die verwandten Verbindungen des Typs $(RO)_2(O)PO_2SR$ (= Sulfinylphosphate) offensichtlich sehr instabil sind[31,56]. Wegen des gebildeten Thiophosphinats $(C_6H_5)_2(O)PSR$ kann man annehmen, daß der 1. Reaktionsschritt die Reduktion von

Sulfonyl- zum Sulfenylchlorid bei gleichzeitiger Oxidation von 2 Mol Methylphosphinit zu -phosphinat ist. Anschließend könnte Sulfenylchlorid mit dem dritten Mol Phosphinit in der von Morrison beschriebenen Art[57] zum Thiophosphinat reagieren.

Andererseits kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß diese Umsetzung doch nach einer "Arbusov-Michaelis"-ähnlichen Kondensation unter primärer Bildung des gewünschten äußerst instabilen Intermediats Sulfonylphosphanoxid $(C_6H_5)_2(O)P(O)_2SR$ verläuft, das dann in Gegenwart von 2 Mol Methylphosphinit (Oxidation zu 2 Mol Methylphosphinat) zum Thiophosphinat $(C_6H_5)_2(O)PSR$ reduziert wird. Diese aus Kap. 1.2.4 folgende Interpretation des Reaktionsablaufes erklärt am besten das benötigte Molverhältnis 3 : 1 von Phosphinit und Sulfonylchlorid im Vergleich zu 2 : 1 von Phosphinit und Sulfinylchlorid und das Ausbleiben von Nebenprodukten; würde nämlich die freie Sulfonyl- zur Sulfenylgruppe reduziert werden, sollte auch Disulfid-Bildung auftreten. Die Umsetzungen mit Phosphiniten $(C_6H_5)_2OCH_3$ verlaufen demnach genauso wie die mit Phosphiten $P(OC_2H_5)_3$: Werden Triethylphosphite mit Sulfonylchloriden behandelt, so beobachtet man die gleichzeitige Bildung von O,O'-Diethyl-S-organylphosphaten (Thiolphosphat) und Triethylphosphat anstelle der erwarteten Sulfonylphosphonate $(C_2H_5O)_2(O)P(O)_2SR$[31]. Dabei wird erstmalig die Möglichkeit einer "Arbusov-Michaelis"-ähnlichen Kondensation mit intermediärer Bildung eines sehr instabilen Sulfonylphosphonats in Betracht gezogen[31].

1.3.5 Gezielte S-Oxidation von Thiophosphinaten und Dithiophosphinaten

Die gezielte S-Oxidation von P-ständigen Sulfenylliganden wurde erst von einer Arbeitsgruppe im Zusammenhang mit der Aktivierung von thiophosphinathaltigen Insektiziden untersucht[58]. Bei der Einwirkung von 3 Mol m-Chlorperbenzoesäure (= m-ClPBS) auf ein Mol Thiophosphinat $R'_2(O)PSR$ entstanden die Sulfonylphosphinate $R'_2(O)PO(O)_2SR$. Die Autoren diskutieren einen Reaktionsmechanismus, der nach primärer Oxidation eine Umlagerungsreaktion und zwei weitere Oxidationsschritte einschließt (vgl. Abb. 4).

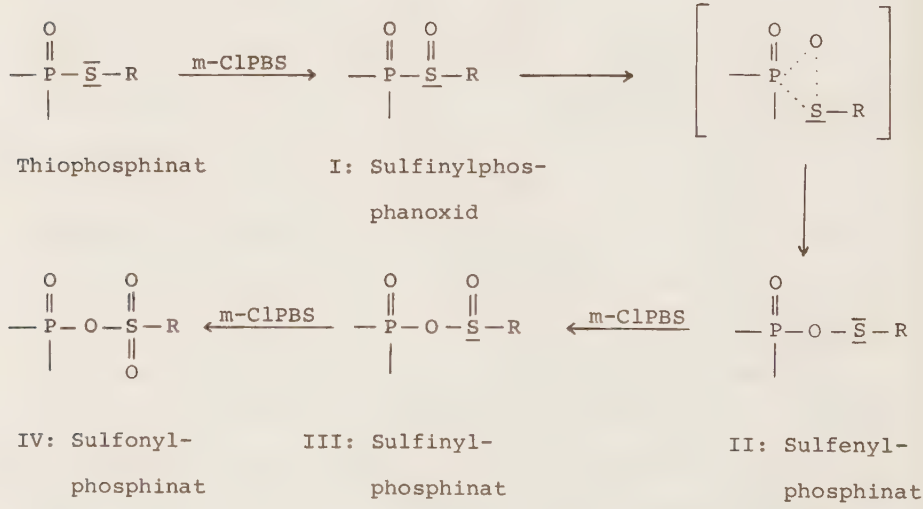


Abb. 4: Vorschlag zum Reaktionsablauf der gezielten S-Oxidation biorelevanter Thiophosphinate mit Percarbonsäuren[58]

Der Vorschlag erscheint plausibel, da bis auf das Sulfenylphosphinat (II) die Intermediate I und III auf anderem Wege von Thekumparampil[17] bzw. in der vorliegenden Arbeit (vgl. Kap. 1.3.2; auch 1.2.4 und 1.3.4) nachgewiesen wurden, die aber unter den oxidierenden Bedingungen der überschüssigen Percarbonsäure sehr schnell in die kinetisch und thermodynamisch stabileren Sulfonylphosphinate (IV) abreagieren[58].

Die eigenen Oxidationsversuche wurden an Dithio- und Thiophosphinaten des Typs $(C_6H_5)_2(X)PSR$ (X = S, R = CH_3; X = O, R = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$) anfänglich mit molekularem Sauerstoff, später mit m-Chlorperbenzoesäure als mildem selektivem Schwefeloxidans durchgeführt. Gereinigter molekularer Sauerstoff war nicht in der Lage, das Schwefelatom der P-S-R-Gruppierung zu oxidieren; die (Di)Thiophosphinate wurden aus der Etherlösung unzersetzt zurückgewonnen:

$$(C_6H_5)_2(X)PSR + n/2\ O_2 \xrightarrow{\text{(n = 1, 2)}} (C_6H_5)_2(X)P(O)_nSR \qquad (19)$$

Wird m-ClPBS als Oxidationsmittel verwendet, erwärmt sich die Reaktionsmischung leicht. Bei äquimolar eingesetzten Mengen reagiert nur etwa die Hälfte des Thiophosphinats; werden Säure und Thiophosphinat im Molverhältnis 2 : 1 eingesetzt, so erfolgt quantitativer Umsatz. Die im Fall von X = S nach einstündigem Rühren aufgenommenen ^{31}P-NMR-Spektren zeigen ein neues Signal bei δ = 46,5 ppm, das nach längerem Stehenlassen allmählich zugunsten der Endverbindung (δ = 80,3 ppm) verschwindet. Nach der Aufarbeitung des Umsatzes nach den üblichen Methoden - zur Ab-

trennung der m-Chlorbenzoesäure (= m-ClBS) - wird als einziges phosphorhaltiges Produkt überraschenderweise nur Diphenylthiophosphinsäureanhydrid $[(C_6H_5)_2(S)P]_2O$ durch langsame Kristallisation aus Chloroform isoliert.

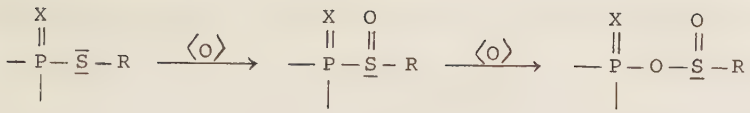
$$2\ (C_6H_5)_2(S)PSCH_3 \xrightarrow[-\ 4\ m\text{-ClBS}]{+\ 4\ m\text{-ClPBS}} [(C_6H_5)_2(S)P]_2O + CH_3(O)SS(O)_2CH_3 \qquad (20)$$

Es muß angenommen werden, daß 2 Mol Persäure 1 Mol Dithiophosphinat zum unbeständigen Sulfinylthiophosphinat $(C_6H_5)_2(S)PO(O)SR$ oxidieren, das als gemischtes Anhydrid einer Thiophosphin- und Sulfinsäure in bekannter Weise (vgl. Kap. 1.3.2) in das Thiophosphinsäureanhydrid und Sulfinylsulfon "disproportioniert". Das Singulett bei δ = 46,5 ppm kann dem Intermediat $(C_6H_5)_2(S)PO(O)SCH_3$ zugeordnet werden. Ein analoges kurzlebiges Signal wurde zwar bei der Umsetzung mit $(C_6H_5)_2(O)PSR$ nicht beobachtet, doch ließ sich auch hier nur das Anhydrid als einziges phosphorhaltiges Molekül isolieren:

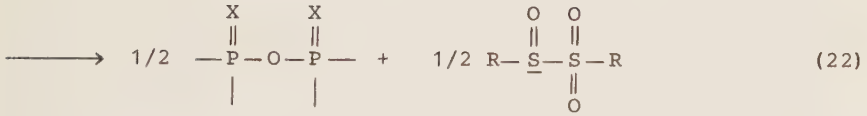
$$2\ (C_6H_5)_2(O)PSR \xrightarrow[-\ 4\ m\text{-ClBS}]{+\ 4\ m\text{-ClPBS}} [(C_6H_5)_2(O)P]_2O + R(O)SS(O)_2R \qquad (21$$

$(R = CH_3,\ p\text{-}CH_3C_6H_4)$

Da kaum anzunehmen ist, daß das sulfidische Schwefelatom von $(C_6H_5)_2(S)PSR$ oxidiert wird, können unter der Annahme ähnlicher Intermediate des Typs I und III (vgl. Abb. 4) sowohl die eigenen Produkte als auch die Bildung der Sulfonylphosphinate[58] erklärt werden:



I III



(X = O, S)

Segall und Casida[58] verwenden ein drittes Mol Oxidationsmittel, wodurch das entstandene Sulfinyl- zum Sulfonyl(thio)-phosphinat oxidiert wird, bevor es in die homogenen Anhydride $[(C_6H_5)_2(X)P]_2O$ "disproportionieren" kann. Diese Oxidationsreaktionen mit Thiophosphinaten besitzen möglicherweise modellhaften Charakter für die Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse von Giftstoffen auf Thiophosphinatbasis. Die von Segall und Casida gleichzeitig gekoppelt durchgeführten Oxidations- und Phosphorylierungsreaktionen zeigten, daß in Anwesenheit von m-ClPBS das im Primärschritt sich bildende Sulfinylphosphanoxid phosphorylierend wirkt; durch Hydrolyse bzw. weitere sehr schnelle Oxidationen im o. g. Sinn wird es desaktiviert. So könnte sich z. B. bei der von Cytochrom P 450 katalysierten Oxidation von Thiophosphinaten das S-Oxid (= Sulfinylphosphanoxid) bilden, das anschließend Acetylcholinesterase phosphorylieren könnte.

Darüberhinaus beweisen die eigenen o. g. Ergebnisse bei Oxidationsreaktionen mit Thio- und Dithiophosphinaten, daß die von Segall und Casida[58] vorgeschlagene stufenweise Oxidation tat-

sächlich stattfinden muß und daß die in Kap. 1.3.2 nachgewiesenen Sulfinylphosphinate wieder als Intermediate auftreten. Sie beweisen aber auch, daß die bisher eingesetzten Substituenten diese Moleküle nicht zu stabilisieren vermögen. Trotzdem zeigen die Resultate von Kap. 1.3.2 und 1.3.5, daß im Gegensatz zu Sulfinylphosphiniten Sulfinylphosphinate als Intermediate nachweisbar und damit stabiler sind. Dieser auf die stabilisierende Oxidfunktion zurückgeführte elektronische Effekt wird im folgenden Kapitel durch die Einführung von geeigneten Komplexfragmenten auf sterische Effekte ausgedehnt.

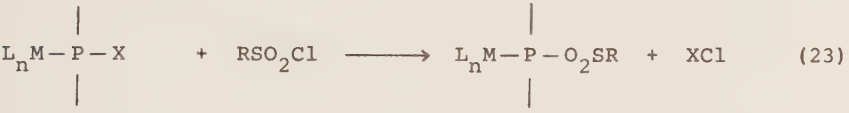
2. Versuche zur Darstellung von metallkomplexierten Sulfonylphosphanen bzw. Sulfinylphosphiniten - ein überraschender Weg zu Komplexen mit Liganden auf Phosphinitbasis

In Kap. 1.3.2 wurden Sulfinylphosphinate als instabile Intermediate sowohl spektroskopisch als auch indirekt durch die entstandenen Folgeprodukte nachgewiesen (vgl. auch Kap. 1.3.5). Diese Beobachtung und die Ersetzbarkeit von Sauerstoff in Oxophosphoran-Verbindungen gegen geeignete Komplexfragmente regte zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen an, wodurch die äußerst instabilen Sulfinylphosphinite erstmals am schützenden Metallkomplex aufgebaut werden sollten. Durch Blockierung von Elektronenpaar und freier Koordinationsstelle am Phosphoratom sollten die in Kap. 1.2 beobachteten Redox- bzw. Umlagerungsreaktionen von Phosphor(III) verhindert werden.

2.1 Prinzipielle Synthesemöglichkeiten und eigene Umsetzungen

Wegen des formalen Austausches von P-ständiger Oxidfunktion gegen Komplexfragmente L_nM bieten sich zur Darstellung metallkomplexierter Sulfonylphosphane bzw. Sulfinylphosphinite dieselben Reaktionen an wie für die Synthese von Sulfonylphosphanoxiden bzw. Sulfinylphosphinaten:

a) Umsetzung von metallkomplexierten sekundären Phosphan(derivat)en mit Sulfonylchloriden

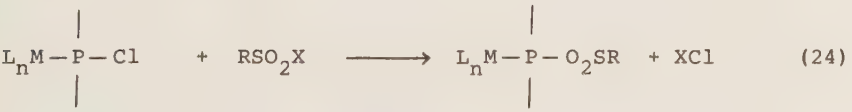


(23)

X = H/Base, (Alkali, $Si(CH_3)_3$)

L_nM = $M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W), $BrMn(CO)_4$, $C_5H_5Mn(CO)_2$

b) Umsetzung von metallkomplexierten Chlorophosphanen mit Sulfinaten



(24)

X = Na, Ag, (H/Base)

L_nM = $M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W), $BrMn(CO)_4$, $C_5H_5Mn(CO)_2$

c) SO_2-Insertion in die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung von tertiären Phosphanliganden

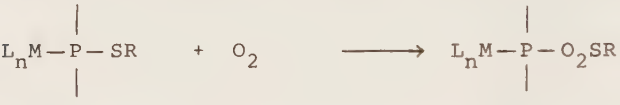
(25)

$R = CH_3, CH_2\text{-}CH{=}CH_2$; $L_nM = BrMn(CO)_4$

d) Umsetzung von Phosphinito-P-Liganden mit Sulfinylchloriden

(26)

e) Gezielte S-Oxidation von metallkoordinierten Thiophosphiniten



(27)

$R = CH_3$, $L_nM = BrMn(CO)_4$

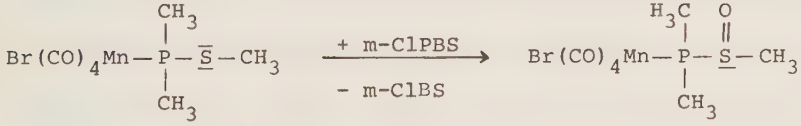
Bis auf die Methode d) gemäß Gl. (26) wurden alle komplexchemischen Synthesemöglichkeiten a - c) und e) in eigenen Versuchsreihen mit den angegebenen Derivaten geprüft. Hierfür war es zum Teil notwendig, geeignete Phosphankomplexe als Ausgangsverbindungen erstmalig darzustellen: Bisher unbekannt waren beispielsweise die Komplexe $BrMn(CO)_4P(C_6H_5)_2X$ (X = Cl, CH_3, $CH_2CH{=}CH_2$, $C(CH_3)_3$), deren Darstellung und Charakterisierung im experimentellen Teil beschrieben werden.

Den Zielvorstellungen entsprechend lassen sich die Ergebnisse dieser Untersuchungen in drei Kategorien einteilen:

1) Keinerlei Umsatz bzw. Zersetzungsreaktionen (dieses Kapitel)
2) Nachweis metallkomplexierter Sulfinylphosphinite als instabile Intermediate (Kap. 2.2)
3) Synthese von komplexstabilisiertem Sulfinylphosphinit (Kap. 2.5)

Ergebnislos verliefen SO_2-Insertionsreaktionen gemäß Gl. (25) mit den an das Komplexfragment $BrMn(CO)_4$ gebundenen Phosphanliganden $(C_6H_5)_2PR$ (R = CH_3, $CH_2CH{=}CH_2$). Selbst bei drastischen Bedingungen (60 °C im Bombenrohr) wurden die Ausgangsverbindungen unzersetzt zurückgewonnen.

Den Oxidationsreaktionen am Thiophosphinitliganden gemäß Gl. (27) sind von vornherein enge Grenzen gesetzt wegen der Oxidationsempfindlichkeit von Komplexen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen. Am Beispiel von $Br(CO)_4MnP(CH_3)_2SCH_3$ wurden Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff bzw. m-Chlorperbenzoesäure in Chloroform-Lösungen durchgeführt. Bei Raumtemperatur fand keine Reaktion statt, bei 60 °C vorgenommene Umsetzungen mit m-ClPBS ergaben ein zähes Öl, dessen analytische und spektroskopische Daten einem partiell oxidierten S-Oxid, dem metallkomplexierten Sulfinylphosphan $Br(CO)_4MnP(CH_3)_2(O)SCH_3$, zugeordnet werden:



(28)

Die IR-Spektren von Ausgangs- und Endverbindung sind mit Ausnahme der ν(SO)-Bande bei 1032 cm^{-1} praktisch deckungsgleich; im ^{31}P-NMR-Spektrum erscheint beim S-Oxid das Signal um 14 ppm bei tieferem Feld.

Von den bei Gl. (23) genannten Phosphanderivaten wurde für die komplexchemischen Umsetzungen ausschließlich Diphenylphosphan gewählt. $(C_6H_5)_2PH$ läßt sich besonders leicht als Ligand in die genannten Übergangsmetall-Komplexe - durch einfache Substitutionsreaktionen - einführen und ist zugleich notwendige Ausgangsverbindung für die anderen Derivate $(C_6H_5)_2PX$ (X = Alkali, $Si(CH_3)_3$). Da bereits mit dem Diphenylphosphanliganden die gewünschten Reaktionen abliefen, wurde auf den Einsatz der anderen Derivate verzichtet. In Abhängigkeit vom schützenden Komplexfragment können die Sulfinylphosphinitliganden entweder als instabile Intermediate ($L_nM = M(CO)_5$) nachgewiesen oder am Komplex stabilisiert und isoliert werden ($L_nM = BrMn(CO)_4$, $C_5H_5Mn(CO)_2$). In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse im Detail geschildert. Die Intermediate $(CO)_5M[P(C_6H_5)_2O(O)SR]$ (M = Cr, Mo, W) werden auch durch ihre Folgeprodukte identifiziert; die dabei entstehenden neuartigen Diphosphoxankomplexe werden gemeinsam in Kap. 2.2 und ihre Hydrolyseprodukte - Phosphinito-P-Komplexe - in Kap. 2.3 behandelt.

Die Umsetzungen nach Methode b) gemäß Gl. (24) führen in der Praxis zu denselben Endprodukten wie die o. g. nach Methode a); sie verlaufen wegen der Stabilität der P-Cl-Bindung gegenüber Sulfinat sehr viel langsamer und wegen der Hydrolyseanfälligkeit gegenüber dem stärkeren Nukleophil OH^- nicht einheitlich und wurden deshalb nicht weiter verfolgt. Methode a) erweist sich als der bessere Weg zu den gleichen Endprodukten.

2.2 Metallkomplexierte Sulfinylphosphinite des Typs $(CO)_5MP(C_6H_5)_2O(O)SR$ als instabile Intermediate bei der Bildung von Diphosphoxan-Komplexen des Typs $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W)

Die Diphenylphosphankomplexe $(CO)_5MP(C_6H_5)_2H$ (M = Cr, Mo, W) Ia-c reagieren mit Sulfonylchloriden RSO_2Cl (R = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$) in Diethylether über die nicht isolierbaren Sulfinylphosphinito-Komplexe $(CO)_5M[P(C_6H_5)_2O(O)SR]$ IIa-c zu den homogenen Anhydriden, den Diphosphoxan-Komplexen $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ IIIa-c und den Sulfinylsulfonen $R(O)SS(O)_2R$. Zusammensetzung und Struktur der Komplexe III ergeben sich aus IR-, ^{31}P-NMR- und Massenspektren. Die Kristallstruktur von IIIa wurde bestimmt.

2.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Mit Ausnahme der Trifluormethylderivate[59] sind die Phosphinigsäuren $R'_2P(OH)$ und ihre Anhydride $(R'_2P)_2O$ (= Diphosphoxane) im freien Zustand unbekannt; sie lagern sich in die thermodynamisch stabileren Phosphanoxid-Tautomere $R'_2(O)PH$ bzw. $R'_2(O)PPR'_2$ (R' = Alkyl, Aryl) um[26,60]. Durch den stark elektronegativen CF_3-Substituenten wird die Basizität des Phosphoratoms verringert und die Arbusov-Michaelis-ähnliche Umlagerung verhindert; gleichzeitig wird die π-Acidität der Phosphangruppe erhöht und die Stabilität der P-O-P-Einheit vergrößert. Wie die isoelektronischen Diphosphinomethane $(R'_2P)_2CH_2$ läßt sich auch das Diphosphoxan $[(CF_3)_2P]_2O$ über Substitutionsreaktionen in die Komplexchemie einführen[61,62].

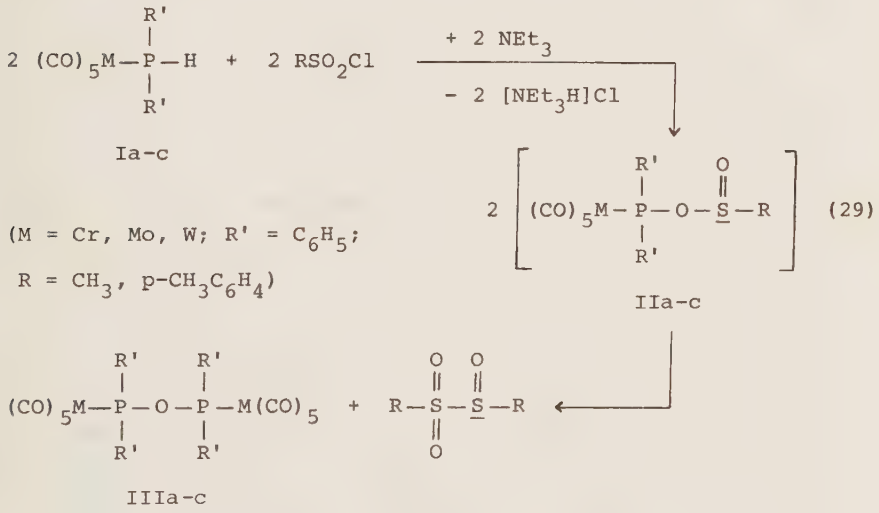
Die nichtfluorierten Diphosphoxane $(R'_2P)_2O$ (R' = CH_3, C_6H_5

bzw. auch OCH_3, OC_2H_5, NR_2) können in der schützenden Koordinationssphäre von Metallen aufgebaut und durch geeignete Komplexfragmente als Brücken-[63-67], Chelat-[68-72] und einzähnige Liganden[69,70] stabilisiert werden. Wegen der unbekannten freien Liganden (R' = CH_3, C_6H_5) muß die Synthese dieser Diphosphoxan-Komplexe über Reaktionen mit geeigneten komplexierten Vorstufen erfolgen. Die Autoren beschreiben die Austauschreaktion zwischen komplexierten Phosphinigsäure- und Chlorophosphan-Liganden, die basische Hydrolyse der P-Cl-Bindung in Chlorophosphan-Komplexen, die Umlagerungsreaktion des Tetraphenyldiphosphanoxid-Liganden oder die Addition von Wasser an cisoide Phosphazen-Liganden[63-72].

Eine weitere Variante eröffnet sich, wenn die Ergebnisse von Kap. 1.3.2 auf analoge komplexchemische Umsetzungen übertragbar sind. Bei Umsetzungen gemäß Gl. (17) lassen sich intermediär Sulfinylphosphinate des Typs $(C_6H_5)_2(O)PO(O)SR$ spektroskopisch nachweisen, aber nur die reinen Anhydride der Phosphin- bzw. Sulfinsäuren tatsächlich isolieren. Der formale Ersatz der Oxidfunktion gegen geeignete Komplexfragmente sollte analog zu metallkomplexierten Sulfinylphosphiniten führen, die entweder stabil genug sind, um Bindungsisomere der gesuchten Sulfonylphosphane durch Komplexstabilisierung zugänglich zu machen, oder ähnlich reaktiv sind wie die Sulfinylphosphinate, wobei Diphosphoxankomplexe entstehen sollten.

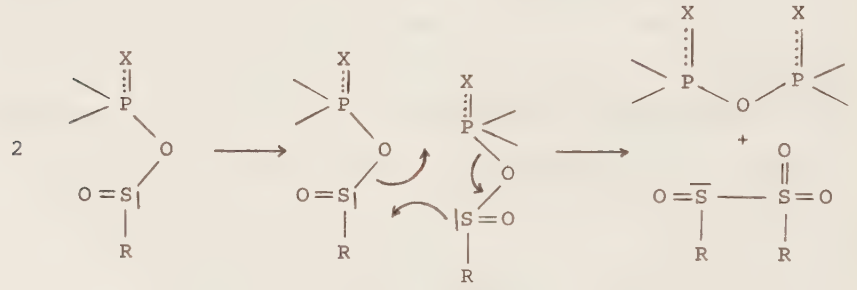
Bei der Umsetzung von $(CO)_5M[P(C_6H_5)_2H]$ (M = Cr, Mo, W) Ia-c mit den Sulfonylchloriden RSO_2Cl (R = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$) wird in Gegenwart von Triethylamin HCl in glatter Reaktion abgespalten. Unabhängig vom Organylrest R entstehen in guter Ausbeute stets die Zweikernkomplexe $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W) IIIa-c

mit dem Tetraphenyldiphosphoxan-Brückenliganden. Verfolgt man den Reaktionsverlauf ^{31}P-NMR-spektroskopisch, so läßt sich intermediär die Bildung der metallkomplexierten Sulfinylphosphinite $(CO)_5M[P(C_6H_5)_2O(O)SR]$ (M = Cr, Mo, W) IIa-c nachweisen. Die IR-spektroskopische Kontrolle versagt wegen der Überlagerung von Absorptionsbanden sowohl im ν(CO)- als auch im ν(PO)- bzw. ν(SO)-Bereich; beispielsweise bleiben Absorptionslage und -muster der jeweiligen Pentacarbonylstufen praktisch unverändert. Versuche, die Verbindungen IIa-c bei tiefen Temperaturen abzufangen und zu isolieren, schlugen bisher fehl.



Die Intermediate II enthalten als Liganden die gemischten Anhydride der Diphenylphosphinig- und Sulfinsäure, die sich im freien Zustand spontan nach einem Arbusov-Michaelis-ähnlichen Mechanismus in die stabileren Sulfinylphosphanoxide[17] umlagern. Im vorliegenden komplexierten Zustand verhalten sie sich wie

gemischte Anhydride von Phosphinsäuren und anderen Säuren z. B. Carbon-[49-51] oder Sulfinsäuren (vgl. Kap. 1.3.2), die zum Teil schon bei Raumtemperatur und vermutlich über einen cyclischen Übergangszustand in ihre homogenen Bestandteile zerfallen (vgl. Abb. 5)



X = O, $M(CO)_5$

Abb. 5: Vorschlag zum Ablauf der "Symmetrisierung" von Sulfinylphosphinaten bzw. metallkomplexierten Sulfinylphosphiniten

Im Falle von X = $M(CO)_5$ werden die "Dimetallaphosphinsäureanhydride" III und die Sulfinsäureanhydride bzw. ihre tautomeren Sulfinylsulfone erhalten, die in Ether abgetrennt und nach Literaturangaben identifiziert werden[53]. Experimentell und von der Charakterisierung her am einfachsten verlaufen die Umsetzungen mit CH_3SO_2Cl, weshalb im experimentellen Teil nur diese beschrieben werden.

Bis auf die von Kraihanzel dargestellte Molybdänverbindung[63] waren die auf diese neuartige Weise, über eine "Disproportionierungs- oder Symmetrisierungsreaktion" koordinierter Liganden

zugänglichen Komplexe III bisher unbekannt. Die in Lit. 63) diskutierten analytischen und spektroskopischen Daten können bestätigt bzw. erweitert werden. Von IIIa wurde darüberhinaus eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt.

Die farblosen bis leicht gelblichen Komplexe III sind in polaren wasserfreien Solventien ohne Zersetzung löslich. Bei vorsichtiger Zugabe von stark verdünnter Salzsäure entstehen die Hydrolyseprodukte $(CO)_5M[P(C_6H_5)_2OH]$, mit Triethylamin bilden sich die Salze $[(C_2H_5)_3NH][(O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$, die in Kap. 2.3 behandelt werden. Durch Luftzutritt werden ihre Lösungen langsam zersetzt, während sie im festen Zustand an der Luft über Monate lagerfähig sind. Beim Sublimieren im Hochvakuum tritt Zersetzung ein. Da Tetraphenyldiphosphoxan bisher nur als äußerst instabiles Intermediat postuliert wurde[73], muß die hohe Reaktivität des freien Liganden durch die Komplexierung verloren gehen. Das Ausbleiben der Arbusov-Michaelis-Umlagerung in IIIa-c ist wie beim $[(CF_3)_2P]_2O$[59] auf die sehr geringe Basizität der Phosphoratome zurückzuführen und erklärt die Stabilität beider Verbindungstypen bis über 100 °C. Wegen der Abwesenheit typischer Phosphanreaktionen können die Komplexe III den Verbindungen des fünfwertigen Phosphors, speziell den Oxophosphoran-Derivaten zugeordnet werden. Damit ist der Komplextyp III verwandt mit dem Phosphinsäureanhydrid $[(C_6H_5)_2(O)P]_2O$. Die Ersetzbarkeit von Sauerstoff durch die Komplexfragmente $(CO)_5M$ (M = Cr, Mo, W) zeigt sich auch in den Intermediaten IIa-c, die so gesehen Analoga von Sulfinylphosphinaten $(C_6H_5)_2(O)PO(O)SR$ sind. Diese Betrachtungsweise erklärt die ähnliche Reaktivität der Intermediate II und von Sulfinylphos-

phinaten $(C_6H_5)_2(O)PO(O)SR$, aber auch die ausgeprägte Stabilität der Diphosphoxane $[(CF_3)_2P]_2O$ und III mit schwach basischen Phosphoratomen. Damit ist wegen der leichten Zugänglichkeit von Übergangsmetall-Komplexen mit sekundären Phosphanliganden ein eleganter Weg angedeutet, weitere homonukleare Diphosphoxankomplexe gemäß Gl. (29) zu synthetisieren. Die direkte Kondensation zweier metallkomplexierter Phosphinigsäure-Moleküle $L_nM[P(C_6H_5)OH]$, die z. B. bei Phosphinsäuren die Anhydride $[(C_6H_5)_2(O)P]_2O$ ergibt, führt im vorliegenden Fall nicht zum gewünschten Diphosphoxan-Komplex $[L_nMP(C_6H_5)_2]_2O$. Es ist zu vermuten, daß die Reaktion gemäß Gl. (29) sowohl auf andere Säurechloride wie Sulfonylchloride als auch auf die homologen Arsan- und Stibanliganden übertragbar ist. Damit wären Diphosphoxan-, Diarsoxan-, Distiboxan- und z. B. ihre thioanalogen Komplexe gemäß Gl. (30) zugänglich:

$$2\ L_nM{-}ER'_2H\ +\ 2\ Y(X)Cl \xrightarrow[-\ 2\ [NEt_3H]Cl]{+\ 2\ NEt_3} [L_nM{-}ER'_2]_2X + Y_2X \qquad (30)$$

L_nM = 16-Elektronenkomplexfragment; E = P, As, Sb,
Y = RS(O), X = O; Y = R_2P, X = O, S

2.2.2 Diskussion der IR-, ^{31}P-NMR- und Massenspektren

Die IR-Spektren der Komplexe IIIa-c stimmen nahezu überein (vgl. Tab. 1 und Abb. 6). Sie zeigen im ν(CO)-Bereich die für eine $M(CO)_5$-Gruppierung erwartete schwache Bande bei ca. 2075 cm^{-1} (A_1) und die sehr starke, im kurzwelligen Bereich leicht unsymmetrische Absorption bei 1960 cm^{-1} (A_1 + E). Da-

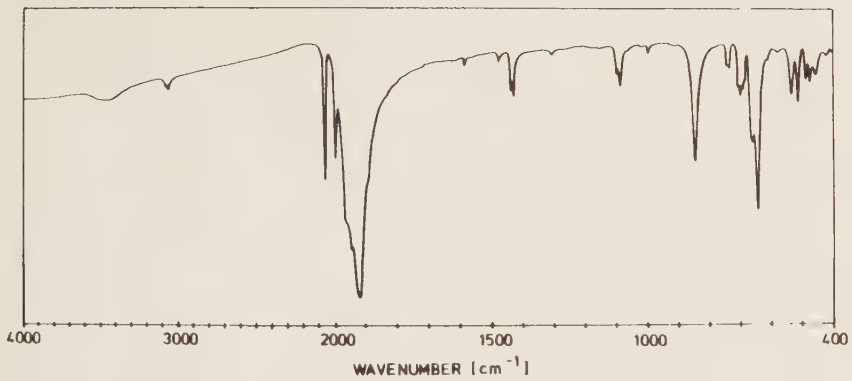


Abb. 6: IR-Spektrum (in KBr) von $[Cr(CO)_5P(C_6H_5)_2]_2O$

zwischen erscheint zudem relativ lagekonstant die eigentlich IR-verbotene B_1-Schwingung als einziges Indiz für eine Verzerrung der C_{4v}-Symmetrie am Metall. Absorptionslage und -muster der Pentacarbonylstufe sind typisch bei P-verbrückten Diorganylphosphanliganden mit elektronegativen Substituenten[74]. Die Abwesenheit einer Bande zwischen 1000 - 1250 cm^{-1} für eine P=O-Bindung des tautomeren $(C_6H_5)_2(O)PP(C_6H_5)_2$-Liganden und das Auftreten zweier charakteristischer Absorptionen für ν_{as} und ν_s(POP) bei 850 - 860 cm^{-1} bzw. 740 cm^{-1} zeigen eine symmetrische P-O-P-Baueinheit an[75]. Sie liegen um mehr als 100 Wellenzahlen längerwellig als beim vergleichbaren Diphenylphosphinsäureanhydrid[75]. Ansonsten erkennt man nur noch die typischen Valenz- und Deformationsschwingungen der Phosphor-Phenyl-Gruppierungen und die von δ(MCO). Aussagekräftige IR-Spektren der Intermediate IIa-c zu erhalten, ist nicht möglich wegen störender Überlagerung von Absorptionsbanden und ungünstiger

Tab. 1: IR- und ^{31}P-NMR-Daten der Komplexe IIa-c und IIIa-c

Komplex	ν(CO)[a] [cm^{-1}]	ν(CO)[b] [cm^{-1}]	ν(POP)[b] [cm^{-1}]	δ(PR$_2$O)[a] [ppm]
IIa	-	-	-	149.2 (s)
IIb	-	-	-	126.6 (s)
IIc	-	-	-	99.8 (s)
IIIa	2073 s-m	2069 m	851 st	178.3 (s)
	1998 ss	2001 s	743 s	
	1958 sst	1951 sch		
		1932 sst		
IIIb	2076 s-m	2077 m	860 st	151.8 (s)
	2001 ss	2005 s	742 s	
	1961 sst	1952 sch		
		1929 sst		
IIIc	2078 s-m	2075 m	859 st	127.5 (s)
	1998 ss	1999 s	742 s	$^1J_{WP}$ = 248 Hz
	1957 sst	1945 sch		
		1921 sst		

a) In $CHCl_3$ b) In KBr

Konzentrationsverhältnisse durch gleichzeitig anwesende Ausgangs- und Endprodukte.

Mehr Information liefern in dieser Hinsicht die ^{31}P-NMR-Spektren. Tab. 1 gibt die im Erwartungsbereich liegenden Werte für die Komplexe II und III an. Auch bei den Zweikernkomplexen

IIIa-c wird jeweils nur ein einziges Signal beobachtet, das in der Reihe von Cr < Mo < W um nahezu konstante Werte von 25 - 26 ppm zu höherem Feld verschoben wird. Dieser durch Nachbaranisotropie erklärbare Effekt[76] ist somit die am deutlichsten vom Metall beeinflußte Meßgröße. Aufgrund dieser gleichgroßen Differenzen bei den ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebungen kann für das hypothetische freie Diphosphoxan $[(C_6H_5)_2P]_2O$ ein Näherungswert von $\delta \sim 100$ ppm abgeleitet werden. Die ^{31}P-^{183}W-Spin-Spin-Kopplung im Komplex konnte aufgrund zweier symmetrischer Satelliten um das zentrale Signal bei δ = 127,5 ppm mit 248 Hz bestimmt werden. Das jeweils bei etwas höherem Feld benachbarte ^{31}P-NMR-Signal der Intermediate IIa-c erscheint gleich nach Reaktionsbeginn bei Raumtemperatur mit weitaus schwächerer Intensität, verschwindet aber schon nach wenigen Minuten. Wird die Umsetzung bei -50 °C durchgeführt, treten nur die Signale der Ausgangsverbindungen I und dieser Intermediate II - im Intensitäts- und damit Mengenverhältnis 7 : 1 - auf, die aber beim Aufarbeiten nach Erwärmung auf Raumtemperatur zugunsten der Endprodukte III gänzlich verschwinden. Im Vergleich mit den entsprechenden Phosphinsäurederivaten $[(C_6H_5)_2(O)P]_2O$[55] bzw. $(C_6H_5)_2(O)PO(O)SR$ (vgl. Kap. 1.3.2) liegen die ^{31}P-NMR-Signale der Komplexe IIIa-c bzw. IIa-c zwischen 100 - 150 ppm zu tieferem Feld verschoben. Extrapoliert man wegen der konstanten Differenzwerte bei den chemischen Verschiebungen in der homologen Komplexreihe IIa-c in gleicher Weise wie vorher, so erhält man für das im freien Zustand unbekannte Sulfinylphosphinit $(C_6H_5)_2PO(O)SR$ einen δ-Wert von ca. 74 ppm.

Die Felddesorptions-Massenspektren der Komplexe IIIa-c be-

Tab. 2: Elektronenstoßinduzierte Massenspektren der Komplexe IIIa-c (Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 200 °C, Intensitäten in Klammern)

Fragment	IIIa[1)]		IIIb[2)]		IIIc[3)]	
$[M_2(CO)_{10}P_2(C_6H_5)_4O]^+$	770	(3)	-		1034	(2)
$[M_2(CO)_7P_2(C_6H_5)_4O]^+$	686	(14)	-		950	(2)
$[M_2(CO)_4P_2(C_6H_5)_4O]^+$	602	(10)	-		866	(2)
$[M(CO)_5P_2(C_6H_5)_4O]^+$	-		626	(12)	-	
$[M(CO)_4P_2(C_6H_5)_4O]^+$	550	(21)	596	(28)	682	(4)
$[M(CO)_2P_2(C_6H_5)_4O]^+$	494	(11)	540	(80)	626	(6)
$[MP_2(C_6H_5)_4O]^+$	438	(100)	484	(100)	570	(6)
$[MP(C_6H_5)_2O]^+$	253	(7)	299	(23)	386	(12)
$[MP(C_6H_5)_2]^+$	237	(13)	283	(21)	369	(21)
$[M(CO)_5P(C_6H_5)_2OH]^+$	-		440	(4)	526	(7)
$[M(CO)_6]^+$	220	(11)	266	(28)	352	(73)

bezogen auf das Isotop 1) ^{52}Cr 2) ^{98}Mo 3) ^{184}W

legen mit den jeweiligen Molekülpeaks ohne Bruchstücks-Bildung die Zusammensetzung. In elektronenstoßinduzierten Massenspektren (Tab. 2) wird der Molekülpeak lediglich für instabileres IIIb nicht gefunden, als Peak höchster Masse erscheint hier das Ion $[(CO)_5MoP_2(C_6H_5)_4O]^+$. In allen Massenspektren zeigen die Ionen $[M(CO)_4P_2(C_6H_5)_4O]^+$, $[M(CO)_2P_2(C_6H_5)_4O]^+$, $[MP_2(C_6H_5)_4O]^+$,

$[MP(C_6H_5)_2O]^+$ und $[M(CO)_6]^+$ die höchsten Intensitäten. Die Zuordnung der Wolfram enthaltenden Spezies wird durch ihr typisches Isotopenmuster erleichtert. Man erkennt stets den Zerfall von IIIa-c in die Hexacarbonyle und Chelatkomplexe $(CO)_4M[P(C_6H_5)_2]_2O$ und dann erst die sukzessive CO-Fragmentierung dieser drei Spezies, bevor sie weiter zerfallen. Das Auftreten des Diphenylphosphinigsäure-Komplexes $(CO)_5MP(C_6H_5)_2OH$ (M = Cr, Mo, W) und seiner Bruchstücke in den Massenspektren muß wohl auf hydrolytische Zersetzung vor oder bei dem Meßvorgang zurückgeführt werden. Phenylfreie $(CO)_4MP_2$- bzw. höhermolekulare Einheiten mit dem interessanten MP_2-Liganden konnten nicht identifiziert werden.

2.2.3 Molekülstruktur von $[(CO)_5CrP(C_6H_5)_2]_2O$

Die Chromverbindung IIIa besteht aus zwei nahezu unverzerrt oktaedrisch konfigurierten $(CO)_5Cr$-Fragmenten, die über die beiden Phosphoratome des Tetraphenyldiphosphoxanliganden $(C_6H_5)_2POP(C_6H_5)_2$ miteinander verknüpft sind (vgl. Abb. 7). Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Bindungsabstände und -winkel innerhalb der beiden $(CO)_5Cr$-Bausteine und der Diphenylphosphinito-P-Liganden unterscheiden sich kaum. Der P-O-P-Winkel von 145^o in IIIa ist im Vergleich zu dem von 100^o im Chelatkomplex $(CO)_4Cr[(C_6H_5)_2POP(C_6H_5)_2]$[70] stark vergrößert. Er ist größer als im cyclo-Trimetaphosphat oder Pyrophosphat[77]. Auffällig ist außerdem die cisoide Position der P-ständigen Phenylringe und die bezüglich des P-O-P-Winkels all-trans-Substitution

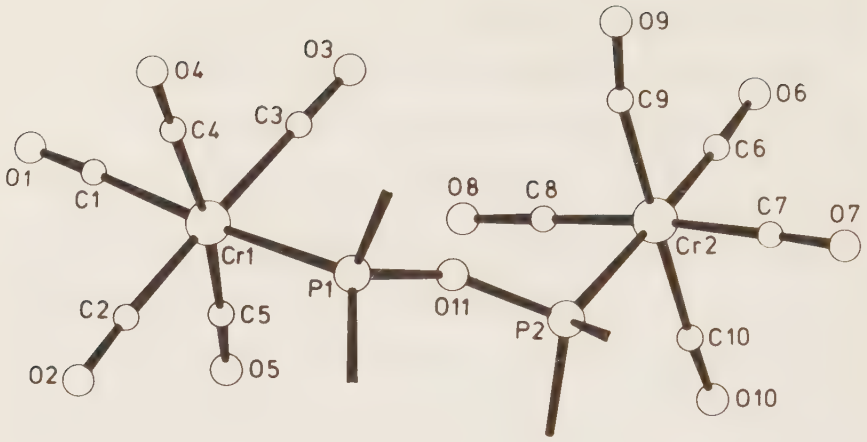
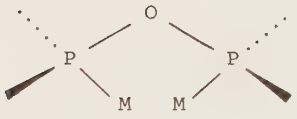
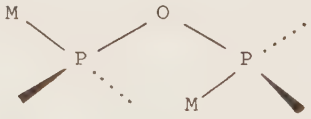


Abb. 7: Molekülstruktur und Atombezeichnung von $[Cr(CO)_5P(C_6H_5)_2]_2O$



a) all-cis-Brücke



b) cis-trans-Brücke

c) all-trans-Brücke

Abb. 8: Mögliche Brückenfunktionen von Diphosphoxanliganden

Tab. 3: Einige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Diphosphoxan-Komplex $[(CO)_5CrP(C_6H_5)_2]_2O$ (Standardabweichungen in Klammern; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 7)

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Cr1-P1	238.0(2)	P1-Cr1-C1	176.6(3)	C8-Cr2-C10	86.3(5)
Cr1-C1	193.1(8)	P1-Cr1-C2	92.7(4)	C9-Cr2-C10	175.5(5)
Cr1-C2	187(1)	P1-Cr1-C3	84.5(2)	Cr1-P1-O11	109.9(3)
Cr1-C3	198.2(7)	P1-Cr1-C4	92.2(4)	Cr1-P1-C11	112.6(3)
Cr1-C4	187(1)	P1-Cr1-C5	95.6(2)	Cr1-P1-C21	119.9(3)
Cr1-C5	188.0(7)	C1-Cr1-C2	89.8(4)	O11-P1-C11	100.9(6)
Cr2-P2	233.5(2)	C1-Cr1-C3	93.0(3)	O11-P1-C21	105.5(4)
Cr2-C6	175(1)	C1-Cr1-C4	85.7(5)	C11-P1-C21	106.2(4)
Cr2-C7	185(1)	C1-Cr1-C5	86.7(3)	Cr2-P2-O11	110.9(3)
Cr2-C8	172(1)	C2-Cr1-C3	177.1(4)	Cr2-P2-C31	119.5(3)
Cr2-C9	188(1)	C2-Cr1-C4	87.2(5)	Cr2-P2-C41	110.3(2)
Cr2-C10	192.1(8)	C2-Cr1-C5	89.4(4)	O11-P2-C31	107.4(4)
P1-O11	167(1)	C3-Cr1-C4	92.1(5)	O11-P2-C41	105.2(5)
P1-C11	183.2(9)	C3-Cr1-C5	91.6(3)	C31-P2-C41	102.4(4)
P1-C21	182.1(9)	C4-Cr1-C5	171.7(4)	P1-O11-P2	145.1(3)
P2-O11	163(1)	P2-Cr2-C6	177.6(3)	Cr1-C1-O1	178.9(8)
P2-C31	182.4(9)	P2-Cr2-C7	90.3(3)	Cr1-C2-O2	174(1)
P2-C41	183.4(8)	P2-Cr2-C8	86.5(4)	Cr1-C3-O3	177.1(8)
C1-O1	111(1)	P2-Cr2-C9	93.0(4)	Cr1-C4-O4	176(1)
C2-O2	118(1)	P2-Cr2-C10	91.5(3)	Cr1-C5-O5	174.3(7)
C3-O3	105(1)	C6-Cr2-C7	92.0(5)	Cr2-C6-O6	178(1)
C4-O4	118(2)	C6-Cr2-C8	91.3(5)	Cr2-C7-O7	175(1)
C5-O5	114(1)	C6-Cr2-C9	86.2(5)	Cr2-C8-O8	178(1)
C6-O6	120(2)	C6-Cr2-C10	89.3(5)	Cr2-C9-O9	172(1)
C7-O7	115(1)	C7-Cr2-C8	176.1(6)	Cr2-C10-O10	172(1)
C8-O8	131(2)	C7-Cr2-C9	88.7(5)		
C9-O9	118(1)	C7-Cr2-C10	91.5(5)		
C10-C10	110(1)	C8-Cr2-C9	93.8(6)		

durch die $Cr(CO)_5$-Baueinheiten am Phosphor. Röntgenstrukturanalytisch wurde bisher nur die cis-trans-Struktur am Beispiel von $[C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2]_2O$[66] nachgewiesen. Damit sind zwei der drei möglichen Brückenfunktionen (vgl. Abb. 8) an den beiden bekannten Komplexbeispielen verwirklicht. Die auf 163 - 167 pm verkürzte P=O-Bindungslänge muß auf signifikante dπ- pπ-Doppelbindungsanteile zurückgeführt werden.

2.3 Diphenylphosphinito-P-Komplexe des Typs $[(C_2H_5)_3NH][OP(C_6H_5)_2M(CO)_5]$ (M = Cr, Mo, W)

Die luftstabilen Salze $[(C_2H_5)_3NH][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$ (M = Cr, Mo, W) IIa-c mit dem im freien Zustand nicht beständigen Phosphinit-Liganden $(C_6H_5)_2PO^-$ lassen sich aus den Chlorophosphankomplexen $(CO)_5MP(C_6H_5)_2Cl$ Ia-c oder aus den Diphosphoxan-Komplexen IIIa-c (vgl. Kap. 2.2) durch basische Hydrolyse mit Triethylamin gewinnen. Die Strukturen von II wurden durch IR-, ^1H- und ^{31}P-NMR-Spektren sowie durch Röntgenstrukturanalyse von IIc ermittelt.

2.3.1 Darstellung und Eigenschaften

Im allgemeinen unterliegen Diorganylphosphinigsäuren R'_2POH und ihre Derivate R'_2PX (X = O^-, OR) im freien Zustand einer Arbusov-ähnlichen Umlagerung in die thermodynamisch stabileren Phosphanoxid-Tautomere $R'_2(O)PH$ bzw. $R'_2(O)PX$ (X = e, R)[26,60]. Die einzigen Beispiele mit dreibindigem Phosphor sind nur im Falle der Substituenten R' = CF_3[59] und $C(CH_3)_3$[78] bekannt und werden mit elektronischen und sterischen Argumenten begründet.

In der schützenden Koordinationssphäre von Übergangsmetallen können diese Systeme jedoch gezielt aufgebaut und stabilisiert werden[79]. In Analogie zur ausgedehnten Komplexchemie von Phosphitliganden $(RO)_2PO^-$ interessierten dabei besonders Komplexe mit zwei[70,80] oder drei[81] Phosphinitliganden pro Metall, da sie als neuartige metallorganische Sauerstoffliganden fungieren und z. T. sog. Tripeldecker-Verbindungen aufbauen können[81].

Relativ wenig ist dagegen bekannt über einfache monomere Komplexe mit nur einem ambidenten Phosphinitliganden[63,70,82], der außerdem auch als Brückenligand[83] auftreten kann (vgl. Abb. 9).

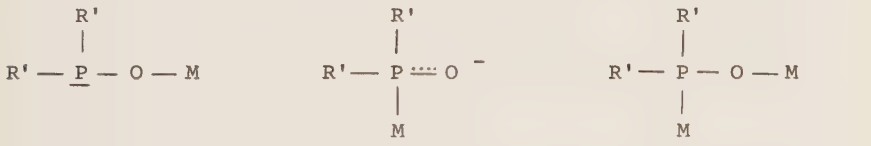


Abb. 9: Mögliche Ligandenfunktionen von Phosphinit-Anionen

Wegen der Hydrolyseanfälligkeit der Phosphor-Chlor-Bindung bietet sich als prinzipieller Syntheseweg für die Diphenylphosphinito-P-Komplexe IIa-c die Behandlung der leicht zugänglichen Chlorophosphankomplexe Ia-c mit Wasser an. In Analogie zu der von Kraihanzel et al.[63] für M = Mo durchgeführten Umsetzung werden dabei in Gegenwart von Triethylamin nahezu quantitativ

nach Gl. (31) die Salze IIa-c erhalten. Die Trennung und Reinigung von Ammoniumchlorid erfolgt durch Wasserzugabe und Umkristallisation in Aceton oder Diethylether.

Diese Prozedur entfällt bei der zweiten Synthesevariante gemäß Gl. (32), die sich anbot, als die Darstellung der verbrückten Tetraphenyldiphosphoxan-Komplexe IIIa-c durch Symmetrisierung der instabilen Intermediate $(CO)_5M[P(C_6H_5)_2O(O)SR]$ (= Sulfinylphosphinito-P-Komplexe) gelang (vgl. Kap. 2.2). Die hydrolytische Zersetzung von III gemäß Gl. (32) führt unter nukleophilem Angriff des Hydroxidions am Phosphor ohne Nebenproduktbildung direkt zu den Triethylammoniumsalzen II:

$$\text{Ia-c} + H_2O \xrightarrow[-\ 2\ [NEt_3H]Cl]{+\ 2\ NEt_3} [(CO)_5MP(C_6H_5)_2O][HNEt_3] \quad (31)$$

$$\text{1/2 IIIa-c} + \text{1/2 } H_2O \xrightarrow{+\ NEt_3} \text{IIa-c} \quad (32)$$

Ia-c: $(CO)_5MP(C_6H_5)_2Cl$

IIIa-c: $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$

M = Cr, Mo, W

Die diamagnetischen Komplexverbindungen IIa-c fallen als farblose bis gelbliche, in polaren organischen Solventien lösliche, aber in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlösliche Feststoffe an, die ohne Zersetzung schmelzen. Die gemessenen molaren Leitfähigkeiten λ_m weisen IIa-c annähernd als 1:1-Elektrolyten aus[84], wobei sich der Wert für die Molybdänverbindung IIb etwas von dem Wert für die Verbindungen IIa,c abhebt. Bei der Behandlung von IIa-c bzw. von IIIa-c mit verdünnter Salzsäure

entstehen z. B. gemäß Gl. (33) die entsprechenden Diphenylphosphinigsäure-Komplexe $(CO)_5MP(C_6H_5)_2OH$ (IV), die sich allerdings nicht in analysenreiner Form fassen ließen. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen von Kraihanzel et al.[63].

$$[M(CO)_5P(C_6H_5)_2]_2O + H_2O \longrightarrow \underset{IV}{2\ (CO)_5MP(C_6H_5)_2OH} \qquad (33)$$

Zusammensetzung und Struktur von IIa-c wurden durch Elementaranalyse, IR-, ^1H- und ^{31}P-NMR- sowie Massenspektren gesichert. Zur eindeutigen Charakterisierung dieser isotypen Diphenylphosphinito-P-Komplexe und zur Klärung der Frage nach möglichen Wasserstoff-Brückenbindungen N...H...O zwischen beiden ionischen Molekülteilen wurde stellvertretend an IIc eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt.

2.3.2 Diskussion der IR-, ^1H- und ^{31}P-NMR-Spektren

Einen ersten Hinweis auf die Struktur der isotypen Komplexverbindungen IIa-c liefern die IR-Lösungsmittelspektren im ν(CO)-Bereich (Tab. 4); sie weisen eine schwache Bande und eine sehr starke, breite Bande mit einer kurzwelligen Schulter auf, die den CO-Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 2\ A_1 + E$ (C_{4v}-Pseudosymmetrie) entsprechen. Die Lage der mittleren Bande (A_1) dient als Sonde für die Beurteilung der Ladungsübertragung Phosphinit-Metall-Carbonyl. Für die Donorkapazität der Phosphinitliganden $(C_6H_5)_2POX$ (X = e, H, CH_3, $OP(C_6H_5)_2$) in analogen Molybdänkomplexen ergibt sich demnach

Tab. 4: Charakteristische IR-Absorptionen der Salze IIa-c [cm^{-1}]

Verb.	ν(CO) a)	ν(CO) b)	ν(PO) b)	ν(NH) b)
IIa	2052 m	2051 m	1034 m	2400 - 2100
	1969 sch	1973 m		
	1930 sst,b	1940 sch		
		1925 sst		
		1887 sst		
IIb	2064 m	2062 m	1034 m	2500 - 2200
	1981 sch	1985 m		
	1938 sst,b	1949 sch		
		1938 sst		
		1898 sst		
IIc	2063 m	2061 m	1033 m	2400 - 2100
	1976 sch	1972 m		
	1932 sst,b	1937 sch		
		1923 sst		
		1884 sst		

a) In CCl_4 b) In KBr

folgende Abstufung: $(C_6H_5)_2PO^-$ > $(C_6H_5)_2POCH_3$ [63] > $(C_6H_5)_2POH$ [63] > $(C_6H_5)_2POP(C_6H_5)_2$ [70]. Wie ein Spektrenvergleich zeigt, besitzen diese Phosphinitliganden ein deutlich größeres σ-Donor-π-Akzeptor-Verhältnis als ihre Thioanaloga $(C_6H_5)_2PSX$ [85-87]. Die IR-Spektren von IIa-c in KBr sind im ν(CO)-Bereich bandenreicher und weniger übersichtlich als in Lösung (Abb. 10). Für

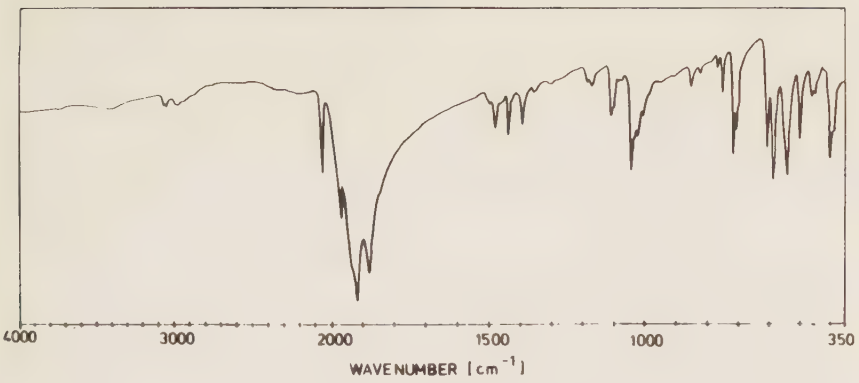


Abb. 10: IR-Spektrum (in KBr) von $[NEt_3H][OP(C_6H_5)_2W(CO)_5]$

die P-O-Valenzschwingung erscheint im Erwartungsbereich von Phosphinitliganden ziemlich lagekonstant eine Bande bei 1033 cm^{-1}. Die intensitätsschwachen ν(NH)-Absorptionen erstrecken sich relativ langwellig über den Bereich von 2500 - 2100 cm^{-1} und deuten starke Brückenbindungen an.

Die ^{1}H-NMR-Spektren von IIa-c (Tab. 5) zeigen vier charakteristische Signalgruppen, die sich aufgrund von Lage, Multiplizität und Intensität problemlos zuordnen lassen. Die Protonen der N-ständigen Ethylgruppen absorbieren im Vergleich zu denjenigen von $[N(C_2H_5)_3H]Cl$ deutlich lageverschoben bei 1,1 (t) - 2,8 (q) ppm, das Multiplett der P-ständigen Phenylgruppen erscheint lagekonstant bei 7,2 - 7,8 ppm, das breite Signal für das N-ständige Proton dagegen in Abhängigkeit vom Metall bei 5 - 6 ppm (IIa-c) bzw. bei 9,6 ppm (IIb) nicht aufgelöst. Diese auffällige Tieffeldverschiebung des Protonensignals für IIb wird in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeits-

Tab. 5: ^{1}H- und $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Salze IIa-c [ppm]

Verb.	$\delta(NCH_2CH_3)$ [a]	$\delta(NH)$ [a]	$\delta(C_6H_5)$ [a]	$\delta[P(C_6H_5)_2O^-]$ [b]
IIa	1.13 (t)	5.85 (s,b)	7.2 - 7.8	116.9 (s)
	2.73 (q)			
IIb	1.12 (t)	9.79 (s,b)	7.2 - 7.7	115.8 (s)
	2.66 (q)			
IIc	1.12 (t)	5.14 (s,b)	7.2 - 7.7	81.9 (s)
	2.70 (q)			$^{1}J_{WP}$ = 268 Hz

a) In $CDCl_3$ b) In $CHCl_3$

werten auf veränderte Bindungsverhältnisse zwischen Kation und Anion zurückgeführt.

Die $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von IIa-c sind jeweils durch ein einziges Signal im Erwartungsbereich von Phosphinito-P-Liganden gekennzeichnet; für die Wolframverbindung IIc läßt sich die $^{1}J_{WP}$-Kopplung mit δ = 268 Hz durch die beiden symmetrischen Satelliten ableiten, ein zusätzlicher Beweis für die Koordination des Phosphinit-Liganden über das Phosphoratom an das Zentralion. Aufgrund der größeren Elektronendichte am Phosphor liegen die ^{31}P-NMR-Signale von IIa-c bei höherem Feld als diejenigen der neutralen Komplexe $(CO)_5MP(C_6H_5)_2OX$ (X = H, CH_3, $P(C_6H_5)_2$)[70,71]. Im Gegensatz zu den Diphosphoxan-Komplexen $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W) beobachtet man in der Reihe von Cr < Mo < W nicht die erwartete nahezu konstante Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals (vgl. Tab. 5) im Sinne eines

durch Nachbaranisotropie erklärbaren Effektes[76], da für die Molybdänverbindung IIb wie für die Chromverbindung IIa überraschend derselbe Wert gefunden wird. Aus diesem Wert läßt sich zwar nur noch bedingt ein durchaus plausibler Näherungswert von δ = 65 ppm für den freien Diphenylphosphinit-Liganden $(C_6H_5)_2PO^-$ extrapolieren.

2.3.3 Kristallstruktur von $[N(C_2H_5)_3H][O(C_6H_5)_2PW(CO)_5]$

Das Wolframatom ist von fünf Carbonyl- und einem Diphenylphosphinito-P-Liganden nahezu oktaedrisch konfiguriert. Während die vier äquatorialen W-C1-4-Abstände von 202 - 205 pm nur unwesentlich variieren, ist die zur Phosphinitgruppe transständige Bindung W-C5 mit 199 pm wegen des trans-Effektes von $(C_6H_5)_2PO^-$ deutlich verkürzt. Auch der W-P-Abstand ist mit 255 pm relativ kurz[88]. Durch die leichte Abwinkelung des Phosphinitliganden auf den Winkel P-W-C5 von 171° verkleinern sich die Bindungswinkel P-W-C1 und P-W-C4 auf ca. 84° und vergrößern sich die von P-W-C2 und P-W-C3 auf 94° und 98°. Die pseudotetraedrische Umgebung des Phosphoratoms ist stark verzerrt; während die Bindungswinkel W-P-O6 und W-P-Cphenyl bis auf 113° bzw. 115° aufgeweitet sind, sind die Winkel O-P-Cphenyl auf ca. 106° verkleinert. Mit 99.7° erfährt der Winkel C11-P-C21 die größte Verzerrung. Die beiden Phenylringe sind innerhalb der Fehlergrenzen vom Phosphoratom gleich weit entfernt (185 pm). Gegenüber dem Erwartungswert für P=O-Doppelbindungen[89] ist der Abstand P-O6 um 4 pm verlängert, aber deutlich kürzer als in Diphenylphosphinigsäure-Komplexen[87] (vgl. Kap. 2.4). Aus

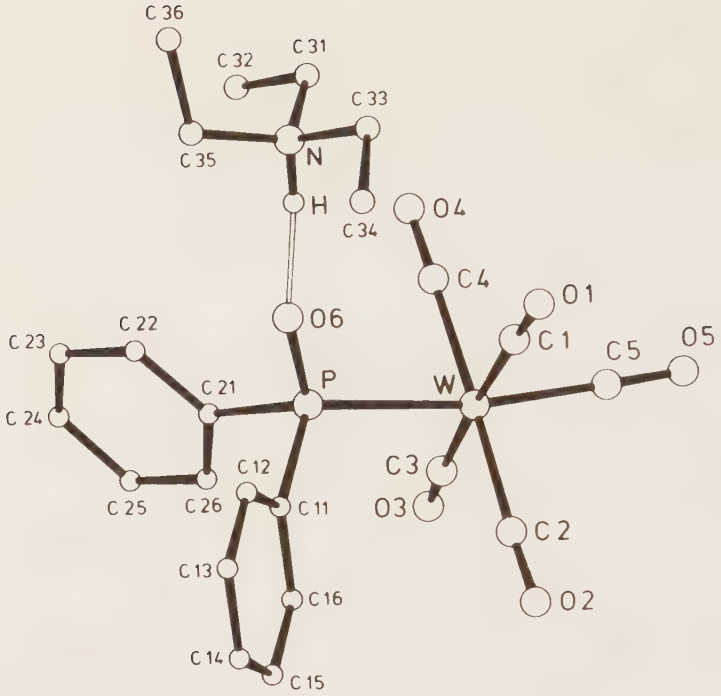


Abb. 11: Molekülstruktur und Atombezeichnung von

$[N(C_2H_5)_3H][O(C_6H_5)_2PW(CO)_5]$

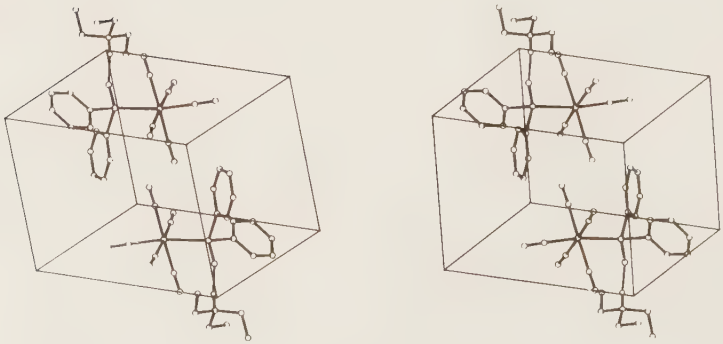


Abb. 12: Stereoskopische Abbildung der Elementarzelle

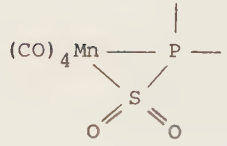
Tab. 6: Einige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] im Phosphinito-P-Komplex $[N(C_2H_5)_3H][OP(C_6H_5)_2W(CO)_5]$ (Standardabweichungen in Klammern, zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 11)

Atome	Abstand	Atome	Winkel
W-P	255.4(1)	P-W-C1	84.7(1)
W-C1	205.0(5)	P-W-C2	94.3(1)
W-C2	202.8(4)	P-W-C3	98.1(1)
W-C3	205.1(5)	P-W-C4	83.7(2)
W-C4	202.4(5)	P-W-C5	171.1(2)
W-C5	199.1(5)	C1-W-C2	89.1(2)
P-O6	152.1(3)	C1-W-C3	177.1(2)
P-C11	183.7(4)	C1-W-C4	90.8(2)
P-C21	186.0(4)	C1-W-C5	88.6(2)
C1-O1	113.6(5)	C2-W-C3	90.2(2)
C2-O2	114.1(5)	C2-W-C4	178.0(2)
C3-O3	113.6(5)	C2-W-C5	91.4(2)
C4-O4	113.7(6)	C3-W-C4	91.1(2)
C5-O5	115.6(5)	C3-W-C5	88.7(2)
N-C31	149.0(7)	C4-W-C5	90.6(2)
N-C33	152.2(6)	W-P-O6	113.4(1)
N-C35	151.4(6)	W-P-C11	115.3(1)
C31-C32	151.3(9)	W-P-C21	115.3(1)
C33-C34	149.5(10)	O6-P-C11	105.4(2)
C35-C36	148.7(10)	O6-P-C21	106.3(2)
N-H	95(4)	C11-P-C21	99.7(2)
O6...H	166(4)	P-O6-H	154(2)
N...O6	260.3(5)	N-H-O6	170(4)

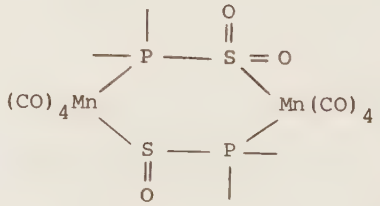
den Bindungslängen und -winkeln im Kation leitet sich die pseudotetraedrische Umgebung des zentralen Stickstoffatoms ab, dessen Abstand zum Sauerstoffatom O6 des Phosphinitliganden mit 260.3(5) bemerkenswert kurz ist. Er ist damit deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien d(N-H) und dem van der Waals-Abstand d(H...O)[90,91] und weist auf eine sehr starke Wasserstoff-Brückenbindung hin. Aus der verfeinerten Lage des Wasserstoffatoms resultieren tatsächlich die Bindungsabstände N-H = 95 pm und O...H = 166 pm und ein Bindungswinkel von N-H-O6 von 170°. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 6 aufgeführt, die Molekülstruktur ist in Abb. 11 wiedergegeben.

2.4 Cis-Tetracarbonylhydrogenbis(diphenylphosphinito-P)-mangan(I) $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$

Bekanntermaßen werden bei der Umsetzung des Dianions $[(CO)_4MnP(C_6H_5)_2]^{2-}$ [92] - mit zwei nukleophilen Zentren - mit geminalen Dichloriden Phosphamanganacyclopropane erhalten[93]. Eine analoge Reaktion dieses difunktionellen Dianions mit Sulfurylchlorid sollte zur Bildung des Ein- oder Zweikernkomplexes $[(CO)_4\overline{MnP(C_6H_5)_2S(O)_2}]_n$ (n = 1, 2) führen, in dem das bisher nicht nachgewiesene Sulfonylphosphan-System gleichzeitig über Phosphor- und Schwefel an ein Metall bzw. als Brückenligand an zwei Metalle gebunden ist:

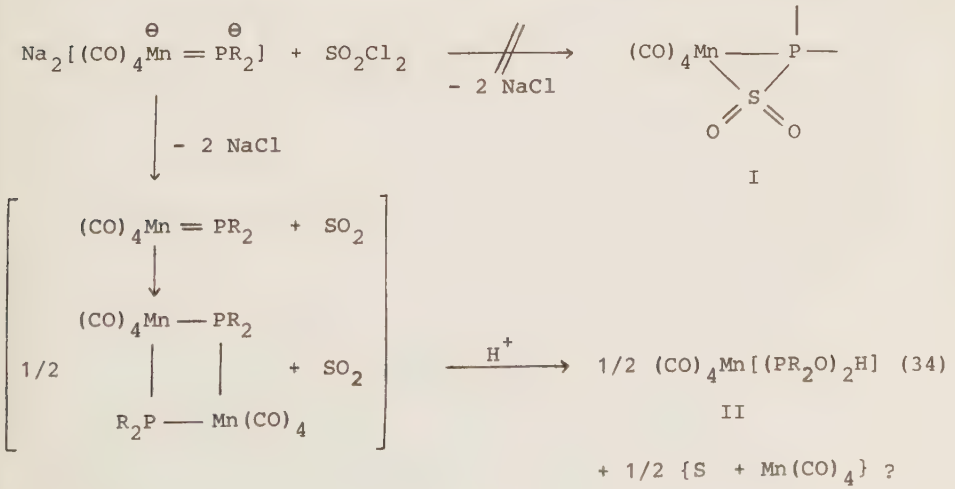


bzw.



2.4.1 Synthese und Spektren

Bei der stöchiometrischen Umsetzung von $Na_2[(CO)_4MnP(C_6H_5)_2]$ mit Sulfurylchlorid in Diethylether wird anstelle des erwarteten Ringsystems I mit intakter Sulfonyl- und Phosphidofunktion gelboranges Tetracarbonylhydrogenbis(diphenylphosphinito-P)mangan(I) aus dem Filtrat isoliert. Offensichtlich müssen neben einfachen Austausch- auch komplizierte Redoxreaktionen gemäß Gl. (34) ablaufen. Vorstellbar ist wegen der milden Oxidationswirkung von SO_2Cl_2 die intermediäre Bildung von instabilem Tetracarbonyldiphenylphosphandiylmangan[94,95], das nach Dimerisierung zum symmetrischen Vierring $[Mn(CO)_4P(C_6H_5)_2]_2$ von SO_2 unsymmetrisch oxidativ angegriffen wird unter Ausbildung zweier cisoider Phosphinito-P-Liganden. Additions- und Insertionsreaktionen von Elektrophilen in vergleichbare Ringsysteme sind bekannt[96]. Elektronenhaushalt und Stabilität dieser neuen Verbindung verlangen das Vorliegen eines 3-Elektronenliganden und deshalb eine Wasserstoffbindung zwischen beiden O-Atomen; das Proton könnte vom Solvens oder von Säurespuren im SO_2Cl_2 stammen:



Die Verbindung II ist luftbeständig, aber feuchtigkeitsempfindlich und kann mit Hilfe von Triethylamin in das Salz $[N(C_2H_5)_3H][(CO)_4Mn(PR_2O)_2]$ übergeführt werden. Diese leichte Salzbildung läßt in Analogie zu vergleichbaren tetrakoordinierten Edelmetallkomplexen[79] auch in II den Austausch des Protons gegen Lewis-Säuren oder Übergangsmetallionen erwarten.

Die IR-Spektren zeichnen sich durch vier charakteristische ν(CO)-Banden bei 2076 m, 2005 sst, 2001 sch und 1971 cm^{-1} st aus (in CCl_4, C_{2v}-Pseudosymmetrie: $A_1 + B_1 + A_1 + B_2$). Die P-O-Valenzschwingung liegt mit 1026 cm^{-1} im Erwartungsbereich, ν(OH)-Schwingungen werden wegen der Brückenfunktion oberhalb 2000 cm^{-1} nicht beobachtet (vgl. Abb. 13).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum konnte kein Signal für das Brückenproton gefunden werden, aber im ^{31}P-NMR-Spektrum erscheint ein Singulett bei 137,6 ppm (in $CHCl_3$), was für den gelösten Zustand eine symmetrische Wasserstoffbrücke oder aber zwei äquivalente Alternativlagen andeutet. Das Massenspektrum liefert nicht den Molekülpeak, sondern überraschend $[[(CO)_4Mn]_2(H)P(C_6H_5)_2]^+$ und Zersetzungsprodukte.

Übergangsmetallkomplexe mit diesem sechsgliedrigen Ring wurden bisher durch Addition von Phosphiniten an geeignete Metallkomplexe oder durch Solvolyse von P-X-Bindungen (X = Halogen, Alkoxy etc.) im Komplexen hergestellt[79,97-103]. Im vorliegenden Fall wurde er erstmals durch selektive Oxidation von Phosphidoliganden aufgebaut.

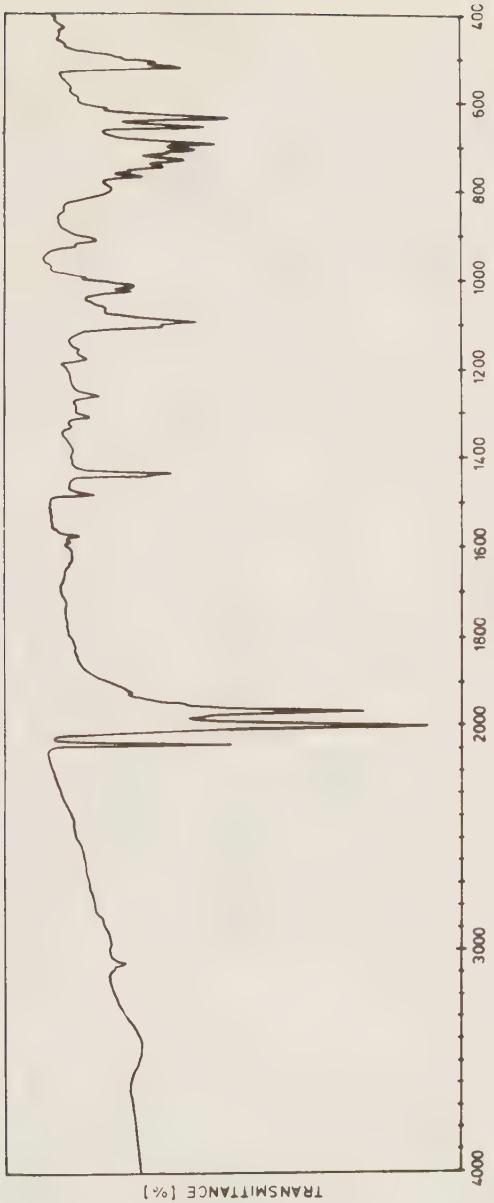


Abb. 13: IR-Spektrum (in KBr) von $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$

2.4.2 Molekülstruktur von $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$

Nach den Ergebnissen der Kristallstrukturbestimmung des Neutralkomplexes II sind vier Carbonyl- und zwei Phosphinito-P-Liganden in cis-Position an das oktaedrisch koordinierte Manganatom gebunden (Abb. 14). Die beiden tetraedrisch konfigurierten Phosphoratome bilden mit 155 pm etwas verlängerte, aber nahezu gleichlange Doppelbindungen zu den Sauerstoffatomen aus, die über eine unsymmetrische Wasserstoffbrücke miteinander verbunden sind. Dies überrascht bei dem sehr kurzen O-O-Abstand von 241 pm in dem sonst hochsymmetrischen Molekül (vgl. Tab. 7). Die maximale Abweichung von der "besten Ebene" in dem nahezu planaren Sechsringsystem Mn-P1-O5-H-O6-P2 beträgt 12 pm (P2). Im übrigen resultiert keine alternative Lage des Wasserstoffatoms in der Nähe von O5. Es liegen auch keine weiteren störenden intermolekularen O-H-O-Bindungen vor, was dieses System für Modelluntersuchungen der Wasserstoffbrückenbindung besonders interessant macht. Die verschiedenen Autoren, die an anderen Systemen und mit anderen Methoden solche Ringe aufgebaut haben[79], konnten das Wasserstoffatom nie lokalisieren, nahmen aber aufgrund des kurzen O-O-Abstandes von 240 - 245 pm stets eine symmetrische Wasserstoffbrücke an[104].

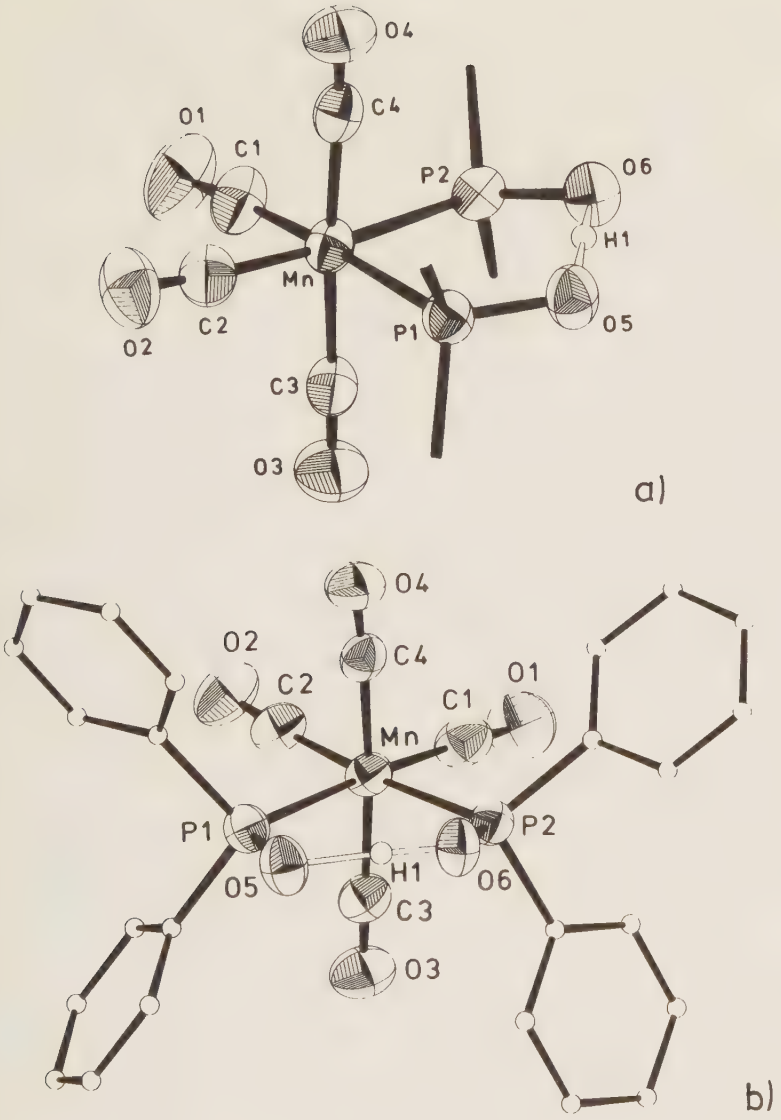


Abb. 14: Molekülstruktur und Atombezeichnungen von $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$ in zwei unterschiedlichen Projektionen (in a) wurden die Phenylringe zur besseren Übersicht weggelassen)

Tab. 7: Einige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im Hydrogenbis(diphenylphosphinito)-Komplex $(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2O]_2H$ (Standardabweichungen in Klammern; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 14)

Atome	Abstand	Atome	Winkel	Atome	Winkel
Mn-P1	235.5(1)	P1-Mn-P2	92.1(1)	Mn-P1-C21	113.6(1)
Mn-P2	234.2(1)	P1-Mn-C1	175.8(2)	O5-P1-C11	105.3(2)
Mn-C1	181.9(5)	P1-Mn-C2	91.1(2)	O5-P1-C21	104.8(2)
Mn-C2	183.0(5)	P1-Mn-C3	86.7(2)	C11-P1-C21	103.4(2)
Mn-C3	186.3(5)	P1-Mn-C4	87.0(1)	Mn-P2-O6	115.3(1)
Mn-C4	184.9(5)	P2-Mn-C1	87.5(2)	Mn-P2-C31	117.0(2)
P1-O5	155.1(3)	P2-Mn-C2	175.3(2)	Mn-P2-C41	112.3(1)
P1-C11	183.7(5)	P2-Mn-C3	90.4(1)	O6-P2-C31	104.3(2)
P1-C21	184.3(4)	P2-Mn-C4	89.2(1)	O6-P2-C41	105.8(2)
P2-O6	155.1(3)	C1-Mn-C2	89.5(2)	C31-P2-C41	100.4(2)
P2-C31	183.2(4)	C1-Mn-C3	89.1(2)	Mn-C1-O1	176.3(5)
P2-C41	182.5(4)	C1-Mn-C4	97.2(2)	Mn-C2-O2	175.6(5)
C1-O1	114.7(5)	C2-Mn-C3	93.2(2)	Mn-C3-O3	178.7(4)
C2-O2	113.3(5)	C2-Mn-C4	87.5(2)	Mn-C4-O4	176.0(4)
C3-O3	112.2(5)	C3-Mn-C4	173.7(2)	P1-O5-H1	109(2)
C4-O4	113.1(5)	Mn-P1-O5	114.6(1)	P2-O6-H1	107(2)
O5-H1	135(6)	Mn-P1-C11	114.0(1)	O5-H1-O6	177(5)
O6-H1	106(6)				

2.5 Komplexstabilisierung eines Sulfinylphosphinits am Beispiel $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2O(O)SCH_3]$

Die komplexchemischen Untersuchungen mit dem $M(CO)_5$-Fragment (M = Cr, Mo, W) lieferten nur metallkomplexierte Sulfinylphosphinite als instabile Intermediate, die nach einer "Symmetrisierungsreaktion" durch ihre Folgeprodukte identifiziert wurden (vgl. Kap. 2.2). Wird bei derselben Synthesemethode als Schutzgruppe das Komplexfragment π-$C_5H_5Mn(CO)_2$ gewählt, so läßt sich der Sulfinylphosphinito-P-Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2[P(C_6H_5)_2O(O)SCH_3]$ nicht nur spektroskopisch nachweisen, sondern als hellgelbes Öl isolieren; schon nach kurzer Zeit, vor allem während der Reinigungsprozedur zur Abtrennung von Ammoniumchlorid bzw. spätestens beim Kristallisationsvorgang, "symmetrisiert" sich aber auch diese Verbindung zum entsprechenden Diphosphoxankomplex $[C_5H_5Mn(CO)_2P(C_6H_5)_2]_2O$, der als Tetramethylderivat von Lindner et al. auf anderem Weg schon früher dargestellt wurde[66]. Mit der Schutzgruppe $BrMn(CO)_4$ beobachtet man indessen auch nach längerem Stehenlassen keine derartige Symmetrisierungsreaktion; der entstandene Sulfinylphosphinito-P-Komplex $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2O(O)SCH_3]$ ist thermodynamisch und kinetisch stabil:

$$Br(CO)_4Mn-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}}-H \;+\; CH_3SO_2Cl \xrightarrow[-\,[NEt_3H]Cl]{+\,NEt_3} Br(CO)_4Mn-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{P}}}}-O-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underline{S}}}}-CH_3 \qquad (35)$$

Die gelbe Verbindung läßt sich trotz größter Bemühungen nur als zäher Kristallbrei erhalten, der in polaren organischen Solventien gut löslich ist. Die IR-Spektren sind durch drei scharfe Banden

terminaler CO-Valenzschwingungen bei 2098 m, 2015 sch, 2010 st und 1964 cm^{-1} st gekennzeichnet (in $CHCl_3$, Rassen 3 A' + A'', C_s-Pseudosymmetrie). Die SO-Valenzschwingungen lassen sich bei 1170 cm^{-1} (ν(S=O)) bzw. bei 953 cm^{-1} (ν_{as}(SOP)) zuordnen (in KBr). Frequenzlage und Differenz sind typisch für die esterartige Sulfinato-O-Verknüpfung[28]. Dies gilt auch für das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung; es zeigt neben dem Multiplett für die beiden Phenylgruppen bei δ = 7,2 - 7,6 ppm nur ein Singulett bei δ = 2,15 ppm für die S-ständige Methylgruppe; erwartungsgemäß wird die $^4J_{PH}$-Kopplung wie bei den Sulfinato-O-Verbindungen $(C_6H_5)_{5-n}P(O(O)SCH_3)_n$ (n = 1, 2)[17-19] nicht beobachtet. Das bei -40 °C in $CHCl_3$-Lösung aufgenommene ^{31}P-NMR-Spektrum weist ebenfalls nur ein Singulett bei δ = 119,6 ppm im typischen Bereich von Phosphinito-P-Liganden auf. Im elektronenstoßinduzierten Massenspektrum ist der äußerst intensitätsschwache Molekülpeak (M^+ = 510 bez. auf ^{79}Br) gerade noch auszumachen. Ausgehend vom nächst niederen Signal für das Fragment $Br(CO)_4MnP(C_6H_5)_2S$ erkennt man zwei unterschiedliche Fragmentierungsmuster; es ist die bevorzugte sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen vor der Fragmentierung des Phosphanliganden, daneben werden zunächst der Phosphanligand und erst dann die CO-Gruppen schrittweise abgebaut.

Mit der neuartigen Verbindung $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2O(O)SCH_3]$ wurde erstmals ein Sulfinylphosphinit-Molekül am Komplex stabilisiert; offensichtlich ist im Vergleich zur $M(CO)_5$- bzw. $C_5H_5Mn(CO)_2$- die gewählte $Br(CO)_4Mn$-Schutzgruppe zur Stabilisierung der zu Sulfonylphosphanen bindungsisomeren Sulfinylphosphinite am besten geeignet.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1 Arbeitsmethodik

Sämtliche Reaktionen erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre. Ether und Tetrahydrofuran wurden mit Natrium vorgetrocknet und über Natriumhydrid vor jeder Reaktion frisch destilliert. Alle übrigen Lösungsmittel wurden nach dem Trocknen mit Natrium bzw. P_2O_5 über Molekularsieb aufbewahrt. SO_2 wurde mit konz. H_2SO_4, P_2O_5 und Molsieb getrocknet und gereinigt. Bei der Umsetzung mit dreiwertigen Phosphorverbindungen wurden die Reaktionsgefäße zur Hydrophobierung der Oberfläche mit Chlortrimethylsilan behandelt.

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Carbonyle $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) und $Mn_2(CO)_{10}$ wurden nach bekannten Hochdruckverfahren dargestellt und durch Sublimation gereinigt[105]. $BrMn(CO)_5$ ist aus $Mn_2(CO)_{10}$ und Br_2 in CCl_4 erhältlich[106].

Die flüssigen Sulfonylchloride wurden einer Destillation unterworfen, die festen hingegen ohne weitere Reinigung eingesetzt (Fluka AG). CH_3SOCl entsteht aus Methyldisulfid und Acetanhydrid durch direkte Chlorierung[107].

Thiophosphinsäure-S-arylester entstehen aus Natriumsulfinat und $(C_6H_5)_2PCl$ (EGA Chemie), das zuvor destillativ gereinigt

wurde[9]. $(C_6H_5)_2(S)PSCH_3$ bildet sich durch Wasserabspaltung beim Erhitzen der freien Säure in Methanol[108]. $(C_6H_5)_2(O)PCH_3$ entsteht beim Erhitzen von $(C_6H_5)_2PCl$ mit Methyliodid und Aufarbeiten im wasserhaltigen Solvens[109]. Die Phosphane $(C_6H_5)_2PH$ und $(C_6H_5)_2PSi(CH_3)_3$ können durch Einwirkung von Lithium auf $(C_6H_5)_3P$ in THF und anschließende Hydrolyse bzw. Silylierung mit $(CH_3)_3SiCl$ gewonnen werden[110,111]. Methyl- bzw. Allyldiphenylphosphan entstehen in einer Grignard-Reaktion aus $(C_6H_5)_2PCl$ und Methyliodid bzw. Allylchlorid[112,113]. $(C_6H_5)_2POCH_3$ erhält man aus $(C_6H_5)_2PCl$ durch Alkoholyse mit überschüssigem Methanol und Triethylamin als Katalysator[114]. Di(t-butyl)chlorphosphan und Di(t-butyl)phosphan werden aus Phosphortrichlorid dargestellt und anschließend fraktioniert destilliert[115].

Die an die Komplexfragmente $(CO)_5M$ (M = Cr, Mo, W) koordinierten Phosphane $(C_6H_5)_2PH$ und $(C_6H_5)_2PCl$ sind durch photochemische bzw. thermische Substitutionsreaktionen zugänglich[63,116,117]. $BrMn(CO)_4(C_6H_5)_2PH$, das aus der thermischen Reaktion von $BrMn(CO)_5$ mit $(C_6H_5)_2PH$ resultiert[118], wird mit Natrium zum bifunktionellen Anion $[Mn(CO)_4P(C_6H_5)_2]^{2-}$ reduziert[92,93]. $BrMn(CO)_4P(CH_3)_2SCH_3$ entsteht bei der Umsetzung von $BrMn(CO)_5$ mit Dimethylphosphansulfid und anschließender Methylierung mit Diazomethan[119].

1.3 Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysengerät, Modell 1104 von Carlo Erba. Der Chlor- und Bromgehalt läßt sich

durch Titration mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon ermitteln[120]. Schwefel und Fluor werden nach Schöniger aufgeschlossen[121], und das Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin[122] bzw. Fluor nach Brunisholz und Michot analysiert[123]. Die Chromwerte findet man durch Atomabsorptionsspektroskopie (Spektralphotometer Modell 4000 von Perkin Elmer).

1.4 Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Gitterspektralphotometer IR 12 von Beckman, Fourier-Infrarot-Spektrometer IFS 113c von Bruker
^{1}H-NMR-Spektren: WP 80 und WH 90 von Bruker (int. Standard TMS)
$^{31}P\{^{1}H\}$- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer WP 80 von Bruker (Meßfrequenz 32,39 bzw. 20,12 MHz; ext. Standard 85%ige Phosphorsäure/D_2O bzw. ext. Standard TMS)
Massenspektren: Varian Mat 711 A
Molmassen: Knauer Dampfdruckosmometer
Leitfähigkeiten: WTW Universal Digitalmeter LF 610 E
Kristallstrukturen: automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 von Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K_α-Strahlung).

2. Umsetzungen von Phosphan- bzw. Phosphanoxid-Derivaten zur Synthese von Verbindungen des Typs $R'_2P\text{-}O_2SR$ bzw. $R'_2(O)P\text{-}O_2SR$

2.1 Umsetzung von R'_2PH mit Phenylsulfonylchlorid ohne Base

Zu einer Lösung von 6 mmol R'_2PH ($R' = C(CH_3)_3$, C_6H_5) in 15 ml Ether werden 6 mmol (0,38 ml) $C_6H_5SO_2Cl$ in 5 ml etheri-

scher Lösung zugetropft. Nach zweistündigem Rühren wird auf 5 ml eingeengt und auf -30 °C gekühlt, wobei farblose Kristalle von $R'_2(O)PCl$ ausfallen, die im Vakuum getrocknet werden. Zur Vervollständigung der Fällung wird Petrolether 30/50 hinzugegeben. Werden Phosphan und Sulfonylchlorid im Verhältnis 2 : 1 eingesetzt, so erhält man ein Gemisch aus $R'_2(O)PH$ und $R'_2(O)PCl$.

2.1.1 Di-(t-butyl)phosphinylchlorid[124)]

Einwaage 0,88 g $(C(CH_3)_3)_2PH$; Ausbeute 0,87 g (74 %); Smp. 81 °C; ^{1}H-NMR: δ = 1,38 ppm (d, $^3J_{PH}$ = 17 Hz), ^{31}P-NMR: δ = 93,2 ppm; MS (70 eV): m/e = 196 (M^+ bez. auf ^{35}Cl)

$C_8H_{18}ClOP$ (196,66)

ber.: C 48,86 H 9,23 Cl 18,03

gef.: C 48,80 H 9,33 Cl 18,26

2.1.2 Diphenylphosphinylchlorid

Einwaage 1,12 g; Ausbeute 1,08 g (76 %); ^{31}P-NMR: δ = 44,3 ppm (Lit. 42,7[125)])

$C_{12}H_{10}ClOP$ (236,64)

ber.: C 60,91 H 4,26 Cl 14,98

gef.: C 61,28 H 4,63 Cl 14,53

2.2 Umsetzung von R'_2PH mit Phenylsulfonylchlorid und Base

6 mmol R'_2PH (R' = $C(CH_3)_3$, C_6H_5) in 20 ml Ether werden mit 3 mmol (0,38 ml) $C_6H_5SO_2Cl$ und 4 mmol (0,53 ml) NEt_3 versetzt. Nach 6 h wird von ausgeschiedenem $[NEt_3H]Cl$ abfiltriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Öl, das durch fraktionierte Destillation in Phosphanoxid und Thiophosphinat aufgetrennt werden kann.

2.2.1 Di(t-butyl)phosphanoxid[124)]

Einwaage 0,88 g $(C(CH_3)_3)_2PH$; Ausbeute 0,28 g (58 %); Smp. 56 °C; ^{1}H-NMR: δ = 1,35 ppm (d, $^3J_{PH}$ = 15 Hz); ^{31}P-NMR: δ = 143,6 ppm.

2.2.2 Di(t-butyl)-S-phenylthiophosphinat

Ausbeute 0,64 g (79 %); ^{1}H-NMR: δ = 1,32 ppm (d, $^3J_{PH}$ = 15,6 Hz); ^{31}P-NMR: δ = 81,5 ppm.

$C_{14}H_{23}OPS$ (270,37)

ber.: C 62,19 H 8,57 S 11,86

gef.: C 60,51 H 8,43 S 11,56

2.2.3 Diphenylphosphanoxid

Einwaage 1,12 g $(C_6H_5)_2PH$; Ausbeute 0,37 g (61 %); ^{31}P-NMR: δ = 21,6 ppm (Lit. 19,8 in CH_2Cl_2[126)])

2.2.4 Diphenyl(S-phenyl)thiophosphinat

Ausbeute 0,75 g (81 %); Smp. 90 °C[9)]; ^{31}P-NMR: δ = 40,8 ppm.

$C_{18}H_{15}OPS$ (310,36)

ber.: C 69,66 H 4,87 S 10,33

gef.: C 70,02 H 5,10 S 10,68

2.3 Umsetzung von $(C_6H_5)_2PSi(CH_3)_3$ mit Sulfonylchloriden

Zu einer Lösung von 10 mmol $(C_6H_5)_2PSi(CH_3)_3$ in 20 ml Ether werden 6 mmol RSO_2Cl in 10 ml Lösungsmittel zugetropft, wobei sich die klare Lösung schwach erwärmt und eine leichte Gasentwicklung festzustellen ist. Nach 4 h wird die Lösung eingeengt und auf -30 °C abgekühlt. Es fällt zunächst $[(C_6H_5)_2(O)P]_2O$ und nach weiterem Einengen das Thiophosphinat aus.

2.3.1 Diphenylphosphinsäureanhydrid

Smp. 141 °C; ^{31}P-NMR: δ = 28,6 ppm (Lit.: 28,41 [55])

2.3.2 S-p-Chlorphenyl(diphenyl)thiophosphinat

Einwaage 1,26 g Cl-$C_6H_5SO_2Cl$; Ausbeute 0,88 g (43 %); Smp. 111 °C[9]; ^{31}P-NMR: δ = 41,5 ppm; MS (70 eV): m/e = 344 (M^+ bez. auf ^{35}Cl).

$C_{18}H_{14}ClOPS$ (344,80)

ber.: C 62,70 H 4,09 Cl 10,28

gef.: C 62,75 H 4,20 Cl 10,27

2.3.3 S-p-Fluorphenyl(diphenyl)thiophosphinat

Einwaage 1,16 g F-$C_6H_5SO_2Cl$; Ausbeute 1,48 g (76 %); Smp. 87 °C; ^{31}P-NMR: δ = 41,7 ppm; MS (70 eV): m/e = 328 (M^+)

$C_{18}H_{14}FOPS$ (328,35)

ber.: C 65,84 H 4,30 S 9,77 F 5,79

gef.: C 65,40 H 4,63 S 10,22 F 6,35

2.4 Umsetzung von R'_2PCl mit Silberphenylsulfinat

Eine Lösung von 10 mmol R'_2PCl (R' = $C(CH_3)_3$, C_6H_5) in 40 ml Chloroform wird mit 5 mmol (1,2 g) $AgO_2SC_6H_5$ versetzt. Nach mehrtägigem Rühren (mind. 2 Tage) des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß wird vom unlöslichen Silberchlorid abfiltriert. Nach dem Abziehen des Solvens verbleibt ein Öl, das Phosphinylchlorid und Thiophosphinat enthält, und durch fraktionierte Destillation getrennt werden kann.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte bereits in den vorstehenden Kapiteln: $(C(CH_3)_3)_2(O)PCl$ in Kap. 2.1.1

$(C(CH_3)_3)_2(O)PSC_6H_5$ in Kap. 2.2.2

$(C_6H_5)_2(O)PCl$ in Kap. 2.1.2

$(C_6H_5)_2(O)PSC_6H_5$ in Kap. 2.2.4

2.5 Umsetzung von tertiären Phosphanen mit SO_2

Zu 10 mmol $(C_6H_5)_2PR$ (R = CH_3, CH_2-CH=CH_2) werden 5 ml SO_2 einkondensiert. Die Reaktionslösung wird 4 h bei -25 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Trocknen im Vakuum wird der farblose Rückstand aus $CHCl_3$/Ether umkristallisiert.

2.5.1 Methyldiphenylphosphanoxid

Einwaage 2,0 g $(C_6H_5)_2PCH_3$; Ausbeute 1,88 g (87 %); Smp. 105 °C; ^{1}H-NMR: δ = 1,99 ppm (d, $^2J_{PH}$ = 13,2 Hz); ^{31}P-NMR: δ = 29,6 ppm

$C_{13}H_{13}OP$ (216,22)

ber.: C 72,21 H 6,06

gef.: C 71,98 H 5,69

2.5.2 Allyldiphenylphosphanoxid

Einwaage 2,26 g $(C_6H_5)_2PCH_2CH=CH_2$; Ausbeute 2,3 g (95 %); Smp. 108 °C; ^{1}H-NMR: δ = 3,13 (q), 5,19 (m) und 5,77 (m) ppm ($^2J_{PH}$ = 14,5 Hz, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz)[113]; ^{31}P-NMR: δ = 29,7 ppm (Lit. 28,2[113]); MS (70 eV): m/e = 242 (M^+)

$C_{15}H_{15}OP$ (242,26)

ber.: C 74,37 H 6,24

gef.: C 74,21 H 6,42

2.6 Umsetzung von R'_2POCH_3 mit Methylsulfinylchlorid

12 mmol (2,59 g) $(C_6H_5)_2POCH_3$ und 6 mmol (0,59 g) CH_3SOCl werden bei -196 °C ohne Lösungsmittel vereinigt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Ablauf der exothermen Reaktion erhält man ein zähes Öl, das durch fraktionierte Destillation in Phosphinat bzw. Thiophosphinat aufgetrennt werden kann.

2.6.1 O-Methyl(diphenyl)phosphinat

Ausbeute 1,0 g (72 %); ^{1}H-NMR: δ = 3,75 ppm (d, $^3J_{PH}$ = 11 Hz); ^{31}P-NMR: δ = 33,2 ppm (Lit.: 32,3 in CH_2Cl_2 [127])

$C_{13}H_{13}O_2P$ (232,22)

ber.: C 67,24 H 5,64

gef.: C 67,81 H 5,95

2.6.2 S-Methyl(diphenyl)thiophosphinat

Ausbeute 1,20 g (81 %); Smp. 49 °C;

^{1}H-NMR: δ = 2,20 ppm (d, $^3J_{PH}$ = 12 Hz); ^{31}P-NMR: δ = 44,6 ppm (Lit. 42,3 in CH_2Cl_2 [127])

$C_{13}H_{13}OPS$ (248,28)

ber.: C 62,89 H 5,28 S 12,91

gef.: C 63,14 H 5,08 S 12,87

2.7 Umsetzung von $(C_6H_5)_2(O)PCl$ mit Silbersulfinaten

Eine Aufschlämmung von 10 mmol AgO_2SR (R = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$) in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von 10 mmol (2,36 g) $(C_6H_5)_2(O)PCl$ versetzt und unter Lichtausschluß 2 Tage gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert und das Filtrat

vollständig eingeengt, wobei ein milchiges Öl entsteht. Beim Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/Diethylether läßt sich zunächst $[(C_6H_5)_2(O)P]_2O$ isolieren. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein Öl, das sich als Sulfinylsulfon erweist.

Die Reaktion wurde bei Temperaturen zwischen -70 und +30 °C durchgeführt. Bei Temperaturen unterhalb 0 °C verläuft die Umsetzung unvollständig, bei Raumtemperatur dagegen quantitativ.

2.7.1 Methylsulfinyl(diphenyl)phosphinat (als Intermediat)

^{1}H-NMR: δ = 2,92 ppm (s); ^{31}P-NMR: δ = 34 ppm
IR (Film, cm^{-1}): ν(PO) = 1250 sst, ν(SO) = 1120 st, ν_{as}(POS) = 950 st, ν_s(POS) = 800 s-m

2.7.2 Methylsulfinylmethylsulfon

Einwaage 1,87 g AgO_2SCH_3; Ausbeute 1,02 g (72 %);
^{1}H-NMR: δ = 2,94 (s, CH_3SO) und 3,27 (s, CH_3SO_2) ppm;
IR(Film, cm^{-1}): $\nu_{as}(SO_2)$ = 1320 sst, $\nu_s(SO_2)$ = 1130 sst, ν(SO) = 1090 m (Lit. 1315, 1130, 1100 [53])

2.7.3 p-Tolylsulfinyl-p-tolylsulfon

Einwaage 2,63 g $AgO_2SC_6H_4$-CH_3; Ausbeute 0,76 g (65 %); Smp. 87 °C; ^{1}H-NMR: δ = 2,42 ppm; IR (Film, cm^{-1}): $\nu_{as}(SO_2)$ = 1320 sst, $\nu_s(SO_2)$ = 1130 sst, ν(SO) = 1090 m (Lit. 1322, 1135, 1096 [53])

2.8 Umsetzung von $(C_6H_5)_2POCH_3$ mit Sulfonylchloriden

12 mmol (2,59 g) $(C_6H_5)_2POCH_3$ und 4 mmol RSO_2Cl (R = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$) werden bei -196 °C ohne Lösungsmittel vereinigt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Ablauf der exothermen

Reaktion erhält man ein gelbes Öl, das fraktioniert destilliert wird.

2.8.1 Die Charakterisierung von O-Methyl(diphenyl)phosphinat erfolgte bereits in Kap. 2.6.1; die von S-Methyl(diphenyl)thiophosphinat in Kap. 2.6.2. Einwaage an CH_3SO_2Cl 0,31 ml

2.8.2 S-p-Tolyl(diphenyl)thiophosphinat

Einwaage 0,76 g p-$CH_3C_6H_4$; Ausbeute 0,84 g (67 %)
Smp. 112 °C; ^{1}H-NMR: δ = 2,34 ppm (s); ^{31}P-NMR: δ = 41,1 ppm
$C_{19}H_{17}OPS$ (324,38)

ber.: C 70,35 H 5,28 S 9,88

gef.: C 70,53 H 5,61 S 9,47

2.9 Oxidation von $(C_6H_5)_2(S)PSCH_3$ mit m-ClPBS

Zu einer Lösung von 4 mmol (1,06 g) $(C_6H_5)_2(S)PSCH_3$ in 10 ml $CHCl_3$ werden 8 mmol (1,62 g) m-ClPBS in 20 ml $CHCl_3$ langsam zugetropft, wobei eine leichte Erwärmung stattfindet. Nach 1 h Rühren wird ein ^{31}P-NMR (δ = 46,5 ppm) aufgenommen. Sowohl beim Stehenlassen als auch beim Aufarbeiten (Abtrennung von m-ClBS durch Säulenchromatographie, durch Ausfällung mit NH_3 als Amid oder durch Ausschütteln mit Hydrogencarbonatlösung) zersetzt sich die Verbindung und es läßt sich nur noch $[(C_6H_5)_2(S)P]_2O$ und Methylsulfinylmethylsulfon isolieren.

2.9.1 Tetraphenylthiophosphinsäureanhydrid

Ausbeute 0,43 g (48 %); Smp. 201 °C;
^{31}P-NMR: δ = 80,3 ppm; MS (70 eV): m/e = 450 (M^+)

$C_{24}H_{29}OP_2S_2$ (450,50)

ber.: C 63,99 H 4,48 S 14,23

gef.: C 64,21 H 4,25 S 14,35

2.9.2 Methylsulfinylmethylsulfon

vgl. Kap. 2.7.2

2.10 Oxidation von $(C_6H_5)_2(O)PSR$ mit m-ClPBS

Eine Lösung von 3 mmol $(C_6H_5)_2(O)PSR$ (R = CH_3, p-$CH_3C_6H_4$) in 15 ml $CHCl_3$ wird mit einer Lösung von 6 mmol m-ClPBS versetzt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Gemisches bzw. beim Ausschütteln mit HCO_3^--Lösung zur Abtrennung von m-ClBS bleibt das ^{31}P-NMR-spektroskopisch charakterisierte Anhydrid $[(C_6H_5)_2(O)P]_2O$ auf der Säule oder reagiert mit der HCO_3^--Lösung zur Säure $(C_6H_5)_2(O)POH$, die zusammen mit m-ClBS in die wässrige Phase geht. Daher lassen sich hier nur noch die in Kap. 2.7.3 bzw. 2.7.4 beschriebenen Sulfinylsulfone nachweisen.

3. Darstellung von als Ausgangsverbindungen benötigten Phosphankomplexen des Typs $BrMn(CO)_4[P(C_6H_5)_2X]$ (X = Cl, CH_3, $C(CH_3)_3$, $CH_2CH{=}CH_2$)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer auf 60 °C erwärmten Lösung von 3 mmol (0,83 g) $BrMn(CO)_5$ in 100 ml n-Hexan läßt man langsam 3 mmol des entsprechenden Phosphans in 10 ml Lösung zutropfen. Nach 2 h (die Reaktion wird IR-spektroskopisch verfolgt) wird von ausgefallenen Nebenprodukten abfiltriert, die Lösung auf ein Drittel eingeengt und auf -30 °C gekühlt. Die Verbindungen

fallen in Form oranger Kristalle oder gelber amorpher Pulver aus.

3.1 $Br(CO)_4MnP(C_6H_5)_2Cl$

Einwaage 0,66 g $(C_6H_5)_2PCl$; Ausbeute 1,14 g (81 %); Smp. 73 °C; ^{31}P-NMR: δ = 145,2 ppm; MS (70 eV): m/e = 466 (M^+ bezogen auf ^{79}Br und ^{35}Cl)

$C_{16}H_{10}BrClMnO_4P$ (467,53)

ber.: C 41,10 H 2,16 Hal 24,67

gef.: C 41,14 H 2,11 Hal 25,13

3.2 $Br(CO)_4MnP(C_6H_5)_2CH_3$

Einwaage 0,60 g $(C_6H_5)_2PCH_3$; Ausbeute 1,05 g (78 %); Smp. 63 °C; ^{1}H-NMR: δ = 2,26 ppm (d, $^2J_{PH}$ = 9,1 Hz); ^{31}P-NMR: δ = 27,4 ppm; MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 446 (M^+ bezogen auf ^{79}Br)

$C_{17}H_{13}BrMnO_4P$ (447,11)

ber.: C 45,67 H 2,93 Br 17,87

gef.: C 45,64 H 3,23 Br 17,85

3.3 $Br(CO)_4Mn[P(C(CH_3)_3)_2H]$

Einwaage 0,44 g $(C(CH_3)_3)_2PH$; Ausbeute 0,98 g (83 %); Smp. 91 °C; ^{1}H-NMR: δ = 1,51 (d) und 4,63 (d) ppm ($^3J_{PH}$ = 14,1 Hz, $^1J_{PH}$ = 331 Hz); ^{13}C-NMR: δ = 31,6 (d) und 36,2 (d) ppm ($^2J_{PC}$ = 2 Hz und $^1J_{PC}$ = 13,6 Hz); ^{31}P-NMR: δ = 74,6 ppm; MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 392 (M^+)

$C_{12}H_{19}BrMnO_4P$ (393,10)

ber.: C 36,67 H 4,87 Br 20,33

gef.: C 37,78 H 5,23 Br 19,54

3.4 $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2CH_2CH{=}CH_2]$

Einwaage 0,68 g $(C_6H_5)_2PCH_2CH{=}CH_2$; Ausbeute 0,98 g (69 %); ^{1}H-NMR: δ = 3,44 (q), 4,96 (m) und 5,36 (m) ppm ($^2J_{PH}$ = 16,3 Hz, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz); ^{31}P-NMR: δ = 37,5 ppm; MS (70 eV): m/e = 472 (M^+ bezogen auf ^{79}Br)

$C_{19}H_{15}BrMnO_4P$ (473,15)

ber.: C 48,23 H 3,20 Br 16,89

gef.: C 48,30 H 3,51 Br 16,89

4. Oxidation von $Br(CO)_4Mn[P(CH_3)_2SCH_3]_2$ mit m-ClPBS

Zu 2 mmol (0,71 g) $BrMn(CO)_4[P(CH_3)_2SCH_3]_2$ in 20 ml $CHCl_3$ werden 2,5 mmol (0,43 g) g-ClPBS in 20 ml $CHCl_3$ zugetropft. Beim Rühren bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt. Daher wird die Lösung auf +60 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Abtrennung von m-ClBS wird das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch behandelt. Nach dem Abziehen des Solvens erhält man eine ölige gelbe Verbindung; Ausbeute 0,30 g (41 %); ^{1}H-NMR: δ = 2,46 ppm (d); ^{31}P-NMR: δ = 64,6 ppm; IR (Film, cm^{-1}): ν(SO) = 1032;

5. Darstellung von Diphosphoxan-Komplexen des Typs $[(CO)_4MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1,5 mmol $(CO)_5MP(C_6H_5)_2H$ in 10 ml Ether wird mit 2,2 mmol (0,3 ml) NEt_3 versetzt. Nach langsamem Zutropfen von 1,5 mmol (1,2 ml) CH_3SO_2Cl, gelöst in 5 ml Ether, und 8 h Rühren bei Raumtemperatur wird von ausgefallenem $[NEt_3H]Cl$ abfiltriert. Das Filtrat

wird auf ca. 5 ml eingeengt und auf -30 °C abgekühlt, wobei farblose bis hellgelbe Kristalle ausfallen, die im Vakuum getrocknet werden.

5.1 Tetraphenyldiphosphoxanbis(pentacarbonylchrom(0))

Einwaage 0,57 g $(CO)_5CrP(C_6H_5)_2H$; Ausbeute 0,42 g (73 %); Smp. 178 °C MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 770 (M^+); Molmasse (osmometr.): 746

$C_{34}H_{20}Cr_2O_{11}P_2$ (770,47)

ber.: C 53,00 H 2,62 Cr 13,50

gef.: C 52,76 H 2,66 Cr.13,27

5.2 Tetraphenyldiphosphoxanbis(pentacarbonylmolybdän(0))

Einwaage 0,63 g $(CO)_5MoP(C_6H_5)_2H$; Ausbeute 0,28 g (44 %); Smp. 157 °C; MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 862 (M^+ bezogen auf ^{98}Mo); Molmasse (osmometr.): 834

$C_{34}H_{20}O_{11}Mo_2P_2$ (858,35)

ber.: C 47,58 H 2,35

gef.: C 47,71 H 2,26

5.3 Tetraphenyldiphosphoxanbis(pentacarbonylwolfram(0))

Einwaage 0,77 g $(CO)_5WP(C_6H_5)_2H$; Ausbeute 0,52 g (68 %); Smp. 181 °C; Molmasse (osmometr.): 965

$C_{34}H_{20}O_{11}P_2W_2$ (1034,17)

ber.: C 39,49 H 1,95

gef.: C 39,78 H 2,02

6. Darstellung von Diphenylphosphinito-P-Komplexen des Typs $[NEt_3H][OP(C_6H_5)_2M(CO)_5]$ (M = Cr, Mo, W)

6.1 Basische Hydrolyse der Chlorophosphan-Komplexe $(CO)_5MP(C_6H_5)_2Cl$ (M = Cr, Mo, W)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 1,5 mmol $(CO)_5MP(C_6H_5)_2Cl$, 2 ml Triethylamin und 2 ml H_2O in 30 ml Ether wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die hellgelbe Lösung fast farblos wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der farblose Rückstand mit H_2O gewaschen und anschließend aus Aceton/Ether umkristallisiert.

6.1.1 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)-chrom(O)

Einwaage 0,62 g $(CO)_5P(C_6H_5)_2Cl$; Ausbeute 0,67 g (91 %); Smp. 131 °C; mol. Leitfähigkeit: $\Lambda_m = 72\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot mol^{-1}$ in CH_3OH

$C_{23}H_{26}CrNO_6$ (495,31)

ber.: C 55,77 H 5,27 N 2,83

gef.: C 55,92 H 5,27 N 2,78

6.1.2 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)-molybdän(O)

Einwaage 0,69 g $(CO)_5MP(C_6H_5)_2Cl$; Ausbeute 0,76 g (94 %); Smp. 129 °C; mol. Leitfähigkeit: $\Lambda_m = 72\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot mol^{-1}$ in CH_3OH

$C_{23}H_{20}MoNO_6$ (539,25)

ber.: C 51,23 H 4,84 N 2,60

gef.: C 51,50 H 4,72 N 2,61

6.1.3 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)-wolfram(O)

Einwaage 0,82 g $(CO)_5WP(C_6H_5)_2Cl$; Ausbeute 0,86 g (92 %); Smp. 129 °C; mol. Leitfähigkeit: $\Lambda_m = 64\ cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot mol^{-1}$ in CH_3OH

$C_{23}H_{20}NO_6PW$ (627,16)

ber.: C 44,05 H 4,16 N 2,23

gef.: C 44,09 H 4,14 N 2,17

6.2 Basische Hydrolyse der Diphosphoxan-Komplexe $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ (M = Cr, Mo, W)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 0,2 mmol $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ in 10 ml $CHCl_3$ wird mit 1 ml H_2O und 1 ml Triethylamin versetzt. Nach 5 h wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit H_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Umkristallisation aus Aceton/Ether führt zum analysenreinen Produkt.

6.2.1 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)-chrom(O)

Einwaage 0,15 g; Ausbeute 0,13 g (65 %); Smp. 131 °C

$C_{23}H_{26}CrNO_6$ (495,31)

gef.: C 55,94 H 5,21 N 2,68

6.2.2 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)-molybdän(O)

Einwaage 0,17 g; Ausbeute 0,13 g (62 %); Smp. 130 °C

$C_{23}H_{26}MoNO_6$ (539,25)

gef.: C 51,34 H 4,75 N 2,55

6.2.3 Triethylammonium-pentacarbonyl(diphenylphosphinito-P)-wolfram(O)

Einwaage 0,20 g; Ausbeute 0,17 g (67 %); Smp. 131 °C

$C_{23}H_{26}NO_6W$ (627,16)

gef.: C 43,98 H 4,07 N 2,19

7. Darstellung von cis-Tetracarbonylhydrogenbis(diphenylphosphinito-P)mangan(I)

Zu einer Lösung von 1 mmol (0,40 g) $Na_2(CO)_4MnP(C_6H_5)_2$ in 50 ml DME wird 1 mmol (0,1 ml) SO_2Cl_2 in 50 ml n-Hexan langsam zugetropft. Nach mehrstündigem Rühren wird vom ausgefallenen NaCl abfiltriert. Die Lösung wird nun auf 20 ml eingeengt, nochmals filtriert und dann bis zur Trockene abgezogen. Der Rückstand wird aus Ether umkristallisiert; beim Abkühlen auf -30 °C fallen gelborange Kristalle aus.

Ausbeute: 0,07 g (13 %); Smp. 157 °C; ^{31}P-NMR: δ = 137,6 ppm; IR (CCl_4-Lösung; cm^{-1}): ν(CO) 2076 m, 2005 sst, 2001 sch, 1971 st; (KBr, cm^{-1}): ν(PO) 1026 m

$C_{28}H_{21}MnO_6P_2$ (572,36)

ber.: C 58,77 H 3,70

gef.: C 58,94 H 3,02

8 Darstellung von Bromtetracarbonyl(diphenylmethylsulfinyl-phosphinito-P)mangan(I)

2 mmol (0,87 g) $BrMn(CO)_4P(C_6H_5)_2H$ werden in $CHCl_3$ aufgelöst und solange mit n-Hexan versetzt, bis sich die Lösung leicht trübt. Nach Zugabe von 2,5 mmol (0,35 ml) NEt_3 werden 2 mmol

(0,16 ml) CH_3SO_2Cl in 10 ml n-Hexan langsam zugetropft. Nach 12 h Rühren wird vom ausgefallenen $[NEt_3H]Cl$ abfiltriert, das Filtrat auf ein Drittel eingeengt und auf -30 °C abgekühlt, wobei sich ein gelber Kristallbrei abscheidet. Nach dem Dekantieren wird der Niederschlag mit wenig n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute 0,73 g (73 %); ^{1}H-NMR: δ = 2,15 (s); ^{31}P-NMR: δ = 119,6 ppm; IR ($CHCl_3$, cm^{-1}): ν(CO) 2098 m, 2015 sch, 2010 st, 1964 st, (Film, cm^{-1}): ν(S=O) 1170, ν(SOR) 953.

$C_{17}H_{13}BrMnO_5PS$ (511,17)

ber.:	C 39,94	H 2,56	S 6,27	Br 15,63
gef.:	C 40,81	H 3,09	S 5,97	Br 15,17

9 Kristallstrukturen von $[(CO)_5CrP(C_6H_5)_2]_2O$, $[N(C_2H_5)_3H][O(C_6H_5)_2PW(CO)_5]$ und $(CO)_4Mn[(P(C_6H_5)_2O)_2H]$*

Die röntgenographische Untersuchung der Chromverbindung $[(CO)_5CrP(C_6H_5)_2]_2O$[128], die aus Diethylether kristallisiert, führte zur monoklinen Raumgruppe Cc. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden; die Verfeinerung ergab einen R-Wert von 0,047.

Kristalle von $[N(C_2H_5)_3H][OP(C_6H_5)_2PW(CO)_5]$[129] erhält man durch Umkristallisieren aus Aceton/Ether. Der Kristall besitzt die trikline Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Lösung der Struktur ergab sich aus der Patterson-Synthese und führte zu einem R-Wert von 0,026.

Die Manganverbindung $(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2O]_2H$ kristallisiert aus Diethylether in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$[130]. Die Lösung der Struktur erfolgte mit einer Patterson-Synthese;

die abschließenden Verfeinerungen führten zu einem R-Wert von 0,035.

---

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) und beim Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH12HU (England) unter Angabe der vollen Literaturzitate angefordert werden.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) R. F. DOERGE, Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, 8. Aufl. Lippincott, Philadelphia 1982.

2) O. HINSBERG, B. 38, 906 (1906).

3) P. GELMO, J. Prakt. Chem. 77(2), 372 (1908).

4) O. DRESSEL, H. KOTHE und H. HÖRLEIN, D. R. P. 226240 1910.

5) G. DOMAGK, Angew. Chem. 48, 657 (1935).

6) G. DOMAGK, J. KLARER und F. MIETZSCH, Deutsches Ärzteblatt 73 H. 14, 1 (1943).

7) F. MIETZSCH und R. BEHNISCH, Therapeutisch verwendbare Sulfonamide und Sulfonverbindungen, 2. Aufl., Verlag Chemie Weinheim 1955.

8) H. SCHINDLBAUER, Monatsh. Chem. 96, 2012 (1965).

9) H. SCHINDLBAUER und W. PRIKOSZOVICH, Monatsh. Chem. 99, 1792 (1968).

10) E. SINN und E. NAUMANN, Z. Chem. 6, 338 (1966).

11) B. MILLER, Top. Phosphorus Chem. 2, 165 (1965).

12) E. H. AMONOO-NEIZER, S. K. RAY, R. A. SHAW und B. C. SMITH, J. Chem. Soc. 1965, 4296.

13) B. C. SMITH und G. H. SMITH, J. Chem. Soc. 1965, 5516.

14) E. FLUCK und H. BINDER, Angew. Chem. 77, 381 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 359 (1965); Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 139 (1967).

15) S. I. A. EL SHEIKH, B. C. SMITH und M. E. SOBIER, Angew. Chem. 82, 326 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 308 (1970).

16) S. CHAN und H. GOLDWHITE, Phosphorus and Sulfur 4, 33 (1978).

17) J. K. THEKUMPARAMPIL, Dissertation Univ. Tübingen 1980.

18) I.-P. LORENZ und J. K. THEKUMPARAMPIL, Z. Naturforsch. 33b, 47 (1978).

19) C. ZEIHER, Zulassungsarbeit Univ. Tübingen 1979.

20) M. GUTENSOHN, Zulassungsarbeit Univ. Tübingen 1980.

21) J. C. WUHRMANN, Dissertation Univ. Tübingen 1980.

22) E. LINDNER und J. C. WUHRMANN, Chem. Ber. 114, 2272 (1981).

23) J. A. MILLER und D. STEWART, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1977, 1898.

24) A. MICHAELIS und R. KAEHNE, Chem. Ber. 31, 1048 (1898).

25) B. A. ARBUSOV, Pure Appl. Chem. 9, 307 (1964); Z. Chem. 14, 41 (1974).

26) A. K. BHATTACHARYA und G. THYAGARAJAN, Chem. Rev. 81, 415 (1981).

27) W. REUTHER, Dissertation Univ. Tübingen 1976.

28) I.-P. LORENZ, Habilitationsschrift Univ. Tübingen 1978.

29) T. ANSTAD, Acta Chem. Scand. A 29, 241 (1975).

30) M. SCHMIDT und H. BIPP, Sitzber. Ges. Beförder. Ges. Naturwiss. Marburg 83/84, 523 (1961/62), Chem. Abstr. 59, 6436 (1963).

31) F. W. HOFFMANN, T. R. MOORE und B. KAGAN, J. Am. Chem. Soc. 78, 6413 (1956).

32) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 49, 1249 (1966).

33) J. A. MILLER und D. STEWART, J. Chem. Soc. Perkin Trans I 1977, 2416.

34) E. LINDNER und H. LESIECKI, Z. Naturforsch. 33b, 849 (1978).

35) A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Aufl. S. 450, Walter de Gruyter Berlin 1976.

36) C. S. MARVEL und R. S. JOHNSON, J. Org. Chem. 13, 822 (1948).

37) W. E. TRUCE und A. M. MURPHY, Chem. Rev. 48, 69 (1951).

38) E. LINDNER und D. HÜBNER, Chem. Ber. 116, 2574 (1983).

39) E. LINDNER und E. TAMOUTSIDIS, Chem. Ber. 116, 3141 (1983).

40) E. LINDNER und H. KERN, Chem. Ber. 117, 355 (1984).

41) M. P. SCHUBERT, J. Am. Chem. Soc. 55, 3336 (1933).

42) L. S. DOLLIMORE und R. D. GILLARD, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 933.

43) C. P. SLOAN und J. H. KRUEGER, Inorg. Chem. 14, 1481 (1975).

44) B. A. LANGE, K. LIBSON, E. DEUTSCH und R. C. ELDER, Inorg. Chem. 15, 2985 (1976).

45) A. E. ARBUSOV und K. V. NIKONOROV, Zh. Obsh. Khim. 18, 2008 (1948); Chem. Abstr. 43, 3801 (1949).

46) W. H. DIETSCHE, Tetrahedron 23, 3049 (1967).

47) R. A. N. McLEAN, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 745 (1969).

48) R. G. CAVELL und H. J. EMELEUS, J. Chem. Soc. 1964, 5825.

49) M. GRAYSON und C. F. FARLEY, J. Org. Chem. 32, 236 (1967).

50) D. L. VENEZKY und C. F. PORANSKY jr., J. Org. Chem. 32, 838 (1967).

51) G. SOSNOVSKY und D. J. RAWLINSON, J. Org. Chem. 33, 2325 (1968).

52) E. LINDNER, H.-D. EBERT, K. GEIBEL und A. HAAG, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

53) H. BREDERECK, A. WAGNER, H. BECK und R.-J. KLEIN, Chem. Ber. 93, 2736 (1960); ibid. 84, 3442 (1962).

54) M. KOBAYASHI, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 967 (1966).

55) G. M. KOSOLAPOFF und L. MAIER, Organic Phosphorus Compounds Vol. 3, S. 422, J. Wiley Inc., New York 1972.

56) B. A. ARBUSOV, Pure Appl. Chem. 9, 307 (1964).

57) D. C. MORRISON, J. Am. Chem. Soc. 77, 181 (1955).

58) Y. SEGALL und E. CASIDA, Tetrahedron Lett. 23, 139 (1982).

59) J. E. GRIFFITHS und A. B. BURG, J. Am. Chem. Soc. 82, 1507 (1960); ibid. 84, 3442 (1962).

60) G. M. KOSOLAPOFF und L. MAIER, Organic Phosphorus Compounds Vol. 2, S. 1 und Vol. 4, S. 463, J. Wiley Inc., New York 1972.

61) A. B. BURG und R. A. SINCLAIR, J. Am. Chem. Soc. 88, 5354 (1966); Inorg. Chem. 7, 2160 (1968).

62) R. C. DOBBIE und M. J. HOPKINSON, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1290.

63) C. S. KRAIHANZEL und C. M. BARTISH, J. Am. Chem. Soc. 94, 3572 (1972).

64) H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 105, 3574 (1972).

65) R. J. HAINES, A. PIDCOCK und M. SAFARI, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 830.

66) E. LINDNER, S. HOEHNE und J.-P. GUMZ, Z. Naturforsch. 35b, 937 (1980).

67) A. L. du PREEZ, I. L. MARAIS, R. J. HAINES, A. PIDCOCK und M. SAFARI, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 1918.

68) H. W. CHOI und E. L. MUTTERTIES, J. Am. Chem. Soc. 104, 153 (1982).

69) E. H. WONG, R. M. RAVENELLE, E. J. GABE, F. L. LEE und L. PRASAD, J. Organomet. Chem. 233, 321 (1982).

70) E. H. WONG, L. PRASAD, E. J. GABE und F. C. BRADLEY, J. Organomet. Chem. 236, 321 (1982).

71) G. M. GRAY und C. S. KRAIHANZEL, J. Organomet. Chem. 238, 209 (1982).

72) O. J. SCHERER, R. KONRAD, E. GUGGOLZ und M. L. ZIEGLER, Chem. Ber. 116, 2676 (1983).

73) E. J. SPANIER und F. E. CAROPRESO, J. Am. Chem. Soc. 92, 3348 (1970).

74) C. S. KRAIHANZEL und C. M. BARTISH, J. Organomet. Chem. 43, 343 (1972).

75) D. E. C. CORBRIDGE, Top. Phosphorus Chem. 6, 235 (1969).

76) S. O. GRIM, D. A. WHEATLAND und W. McFARLANE, J. Am. Chem. Soc. 89, 5573 (1967).

77) A. F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, 4. Aufl., S. 691, Clarendon Press Oxford 1975.

78) V. L. FOSS, V. A. SOLDENKO, Y. A. VEITS und I. F. LUTSENKO, Zh. Obsh. Khim. 49, 1724 (1979).

79) D. M. ROUNDHILL, R. P. SPERLINE und W. B. BEAULIEU, Coord. Chem. Rev. 26, 263 (1978) und dort zit. Lit.

80) G. M. GRAY und C. S. KRAIHANZEL, J. Organomet. Chem. 146, 23 (1978).

81) W. KLÄUI, W. EBERSBACH und R. SCHWARZ, J. Organomet. Chem. 252, 347 (1983).

82) G. KELLNER, Dissertation Univ. Tübingen 1980.

83) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

84) N. F. GEARY, Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).

85) E. LINDNER und W. P. MEIER, J. Organomet. Chem. 114, 67 (1976).

86) W. P. MEIER, Dissertation Univ. Tübingen 1976.

87) F. A. COTTON, L. R. FALVELLO, M. ROMAS, G. M. GRAY und C. S. KRAIHANZEL, Inorg. Chim. Acta 82, 129 (1984).

88) M. G. B. DREW und J. D. WILKINS, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974, 1654.

89) E. LINDNER, E. TAMOUTSIDIS, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber. 116, 3151 (1983).

90) A. BONDI, J. Phys. Chem. 68, 441 (1964).

91) Z. RAHIM und B. N. BARMAN, Acta Cryst. A34, 761 (1978).

92) H.-J. EBERLE, Dissertation Univ. Tübingen 1980.

93) E. LINDNER, K. A. STARZ, H.-J. EBERLE und W. HILLER, Chem. Ber. 116, 1209 (1983).

94) M. LUKSA, S. HIMMEL und W. MALISCH, Angew. Chem. 95, 418 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 416 (1983).

95) W. MALISCH, M. LUKSA, E. GROSS und K. JÖRG, Chemiedozententagung Referateband S. 104, Konstanz 1984.

96) B. KLINGERT und H. WERNER, J. Organomet. Chem. 252, C 47 (1983).

97) J. M. CLEVELAND, G. H. BRYAN, C. R. HEIPLE und R. J. SIRONEN, J. Am. Chem. Soc. 96, 2286 (1974).

98) A. J. CARTY, S. E. JACOBSON, R. T. SIMPSON und N. J. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 97, 7254 (1975).

99) P. M. TREICHEL und L. ROSENHEIM, Inorg. Chem. 20, 1539 (1981).

100) E. H. WONG und F. C. BRADLEY, Inorg. Chem. 20, 2333 (1981).

101) U. SCHUBERT, R. WERNER, L. ZINNER und H. WERNER, J. Organomet. Chem. 253, 363 (1983).

102) J. A. S. DUNCAN, T. A. STEPHENSON, W. B. BEAULIEU und D. M. ROUNDHILL, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 1755.

103) P. W. N. M. van LEEUWEN und C. F. ROOBEEK, XI. Int. Conference Organomet. Chem., Abstracts S. 206, Callaway Cardens 1983.

104) M. ICHIKAWA, Acta Cryst. B 34, 2074 (1978).

105) Modifizierte Literaturvorschriften des Instituts für Anorganische Chemie der Univ. Tübingen.

106) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl., Bd. III, S. 1950, Enke Verlag, Stuttgart 1981.

107) I. B. DOUGLASS und R. V. NORTON, J. Org. Chem. 33, 2104 (1968).

108) T. R. HOPKINS und P. W. VOGEL, J. Am. Chem. Soc. 78, 4447 (1956).

109) H. HOFFMANN, R. GRÜNEWALD und L. HORNER, Chem. Ber. 93, 861 (1960).

110) D. WITTENBERG und H. GILMAN, J. Org. Chem. 23, 1063 (1958).

111) R. APPEL und K. GEISLER, J. Organomet. Chem. 112, 61 (1976).

112) M. A. MATHUR, W. H. MYERS, H. H. SISLER und G. E. RYSCHKEWITSCH, Inorg. Synth. 15, 129 (1973).

113) P. W. CLARK, J. L. S. CURTIS, P. E. GARROU und G. E. HARTWELL, Can. J. Chem. 52, 1714 (1974).

114) B. A. ARBUSOV und N. P. GRECHKIN, Zh. Obsh. Khim. 20, 107 (1950); Chem. Abstr. 44, 5832 (1950).

115) H. HOFFMANN und P. SCHELLENBECK, Chem. Ber. 100, 692 (1967).

116) W. STROHMEIER und F.-J. MÜLLER, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

117) J. G. SMITH und D. T. THOMPSON, J. Chem. Soc. A 1967, 1694.

118) P. M. TREICHEL, W. K. DEAN und W. M. DOUGLAS, J. Organomet. Chem. 42, 145 (1972).

119) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 55, 347 (1973).

120) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

121) W. SCHÖNIGER, Microchim. Acta 1956, 869.

122) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

123) G. BRUNISHOLZ und J. MICHOT, Helv. Chim. Acta 37, 598 (1954).

124) P. C. CROFTS und D. M. PARKER, J. Chem. Soc. C, 332 (1970).

125) K. MOEDRITZER, J. Am. Chem. Soc. 83 4381 (1961).

126) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3266 (1977).

127) A. SCHMIDPETER und H. BRECHT, Angew. Chem. 79, 946 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 945 (1967).

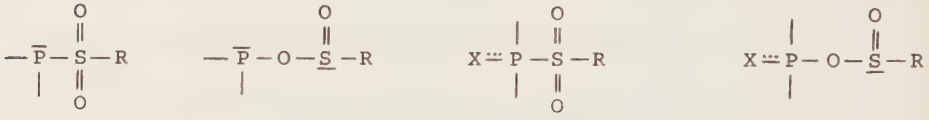
128) C. ZEIHER, J. MOHYLA, I.-P. LORENZ und W. HILLER, J. Organomet. Chem. in Vorbereitung.

129) W. HILLER, C. ZEIHER und I.-P. LORENZ, Acta Cryst. C, im Druck.

130) R. FAWZI, W. HILLER, I.-P. LORENZ, J. MOHYLA und C. ZEIHER, J. Organomet. Chem. 262, C 43 (1984).

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Gegensatz zu der seit langem bekannten und wichtigen Stoffklasse von Sulfonamiden $R'_2N(O)_2SR$ sind die homologen Sulfonylphosphane $R'_2P(O)_2SR$ (I) bzw. ihre Bindungsisomeren, die Sulfinylphosphinite $R'_2PO(O)SR$ (II), bisher unbekannt. Eine Stabilitätszunahme läßt sich erwarten, wenn die Oxidfunktion oder ein schützendes Komplexfragment am Phosphoratom (III, IV) eingeführt werden:



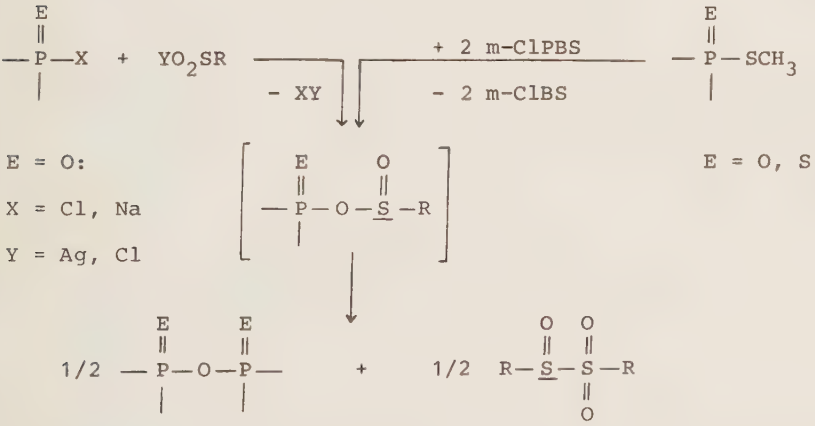
I II III X = O, L_nM IV

Für die Synthese derartiger Verbindungen bieten sich zahlreiche, unterschiedliche Methoden über Substitutions-, Insertions- und Oxidationsreaktionen geeigneter Edukte an, die in den Kap. 1.1 und 2.1 vorgestellt und diskutiert werden. Im Zuge der Variation von Synthesemethoden werden zahlreiche Umsetzungen mit Phosphan-, Oxophosphoran- und metallkoordinierten Phosphanderivaten beschrieben. Sie führen zwar nicht zum Nachweis von Sulfonylphosphanen bzw. -phosphanoxiden (I bzw. III), aber immerhin zu den sehr reaktiven bindungsisomeren Sulfinylphosphinaten bzw. metallkomplexierten Sulfinylphosphiniten (IV), die zum Teil durch ihre Folgeprodukte charakterisiert werden.

Die gesuchten Phosphor(III)-Verbindungen sind im freien Zustand nicht darstellbar; es treten stets störende Umlagerungs- oder Redoxreaktionen auf, die in Abhängigkeit von den eingesetzten Edukten zu Phosphanoxiden, Phosphinsäuren und ihren Derivaten (Anhy-

dride, Chloride, Ester) oder Thiophosphinaten (vgl. Gln. 11 - 15) führen, die auf anderem Wege sehr viel schneller zugänglich sind.

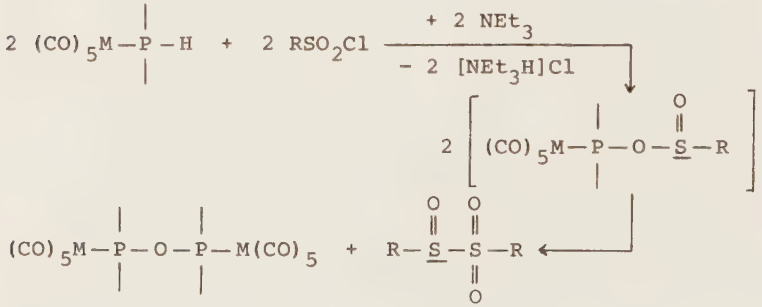
Zur Vermeidung derartiger Nebenreaktionen werden ähnliche Umsetzungen mit pentavalenten Oxophosphoran-Derivaten gemäß Gln. (16 - 21) durchgeführt. Teilweise werden keine bzw. wieder Nebenreaktionen zu Phosphinaten und Thiophosphinaten beobachtet (Kap. 1.3.3 und 1.3.4). In den übrigen Fällen werden stets Produkte erhalten, die ausschließlich auf die Bildung von Sulfinylphosphinaten zurückzuführen sind. Als gemischte Anhydride von Sulfin- und Phosphinsäuren "symmetrisieren" sie in ihre homogenen Bestandteile. Vor allem die Produktbildung bei der Oxidation von Dithiophosphinaten $(C_6H_5)_2(S)PSCH_3$ untermauert das Auftreten der gesuchten Intermediate.



Im Gegensatz zu Sulfinylphosphiniten sind Sulfinylphosphinate als Intermediate nachweisbar und offensichtlich stabiler. Dieser auf die Oxidfunktion zurückgeführte elektronische Effekt wird durch die Substitution mit geeigneten Komplexfragmenten auf sterische Effekte ausgedehnt. Die äußerst instabilen Sulfinylphos-

phinite sollen als Liganden am schützenden Metallkomplex aufgebaut werden. Bis auf die Umsetzung von Methylphosphinito-P-Liganden mit Sulfinylchlorid gemäß Gl. (26) werden sämtliche komplexchemischen Synthesemöglichkeiten untersucht. Die Insertionsreaktionen mit SO_2 verlaufen wieder negativ. Bei Oxidationsreaktionen am Methylthiophosphinitliganden des Systems $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2SCH_3]$ mit m-ClPBS wird nur das S-Monoxid $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2(O)SCH_3]$ erhalten.

Für die metathetischen Umsetzungen von Phosphanliganden des Typs $L_nMP(C_6H_5)_2X$ (X = H, Cl) mit Sulfonylchloriden bzw. Silbersulfinaten RSO_2Y (Y = Cl, Ag) gemäß Gln. (23, 24) haben sich die Phosphane $(C_6H_5)_2PH$ am besten bewährt. Im Falle von $L_nM = M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W) lassen sich tatsächlich Sulfinylphosphinite am Komplex als instabile Intermediate erstmals spektroskopisch nachweisen; in Analogie zu den Sulfinylphosphinaten reagieren sie unter "Symmetrisierung" zu den homogenen Anhydriden, den Tetraphenyldiphosphoxan-Komplexen $[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O$ und Sulfinylsulfonen $R(O)SS(O)_2R$:



Aus der Röntgenstrukturanalyse der Chromverbindung folgt der gewinkelte und nahezu symmetrische Aufbau des im freien Zustand

instabilen Diphosphoxanliganden(= Phosphinigsäureanhydrids), der bezüglich des POP-Winkels in all-trans-Position über beide Phosphoratome an die $M(CO)_5$-Fragmente gebunden ist.

Die hydrolytische Zersetzung dieser Diphosphoxan-Komplexe - wie auch der Chlorophosphankomplexe $(CO)_5MP(C_6H_5)_2Cl$ - führt in Gegenwart von Triethylamin zu den Salzen $[NEt_3H][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$ (M = Cr, Mo, W) mit dem im freien Zustand nicht beständigen Phosphinito-P-Liganden $(C_6H_5)_2PO^-$:

$$[(CO)_5MP(C_6H_5)_2]_2O + 1/2\ H_2O \xrightarrow{+\ NEt_3}$$

M = Cr, Mo, W $\qquad\qquad [NEt_3H][O(C_6H_5)_2PM(CO)_5]$

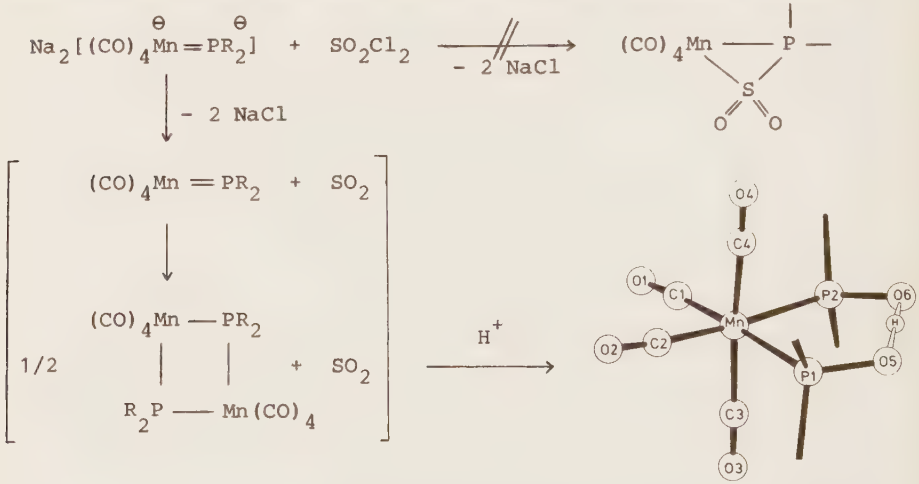
$$(CO)_5MP(C_6H_5)_2Cl + H_2O \xrightarrow[-\ [NEt_3H]Cl]{+\ 2\ NEt_3}$$

Die Kristallstrukturbestimmung der Wolframverbindung zeigt neben den erwarteten Strukturparametern einen mit 260 pm bemerkenswert kurzen Abstand zwischen dem O-Atom des Phosphinitliganden und dem zentralen N-Atom des Ammonium-Kations, es resultiert eine sehr starke unsymmetrische Wasserstoff-Brückenbindung N—H...O.

Wird bei den komplexchemischen Umsetzungen das Komplexfragment $BrMn(CO)_4$ gewählt, so läßt sich mit $Br(CO)_4Mn[P(C_6H_5)_2O(O)SCH_3]$ erstmals ein stabiler Sulfinylphosphinito-P-Komplex isolieren, was auf die thermodynamische und kinetische Stabilität der $BrMn(CO)_4$-Einheit - im Vergleich zum $(CO)_5M$-Fragment - zurückzuführen ist:

$$Br(CO)_4Mn-\underset{|}{\overset{|}{P}}-H + CH_3SO_2Cl \xrightarrow[-\ HCl]{Base} Br(CO)_4Mn-\underset{|}{\overset{|}{P}}-O-\underset{\|}{\overset{O}{S}}-CH_3$$

Beim Versuch, das bisher unbekannte Sulfonylphosphan- in einem Ringsystem gleichzeitig über Phosphor und Schwefel an ein Metall zu knüpfen, wird schließlich das Phosphidomanganat $Na_2[(CO)_4MnP(C_6H_5)_2]$ mit Sulfurylchlorid umgesetzt. Anstelle des erwarteten $[(CO)_4\overline{MnP(C_6H_5)_2S(O)_2}]_n$ (n = 1, 2) mit intakter Sulfonyl- und Phosphidofunktion wird cis-Tetracarbonylhydrogenbis(diphenylphosphinito-P)mangan(I) isoliert. Analoga zu den postulierten Intermediaten und Komplexen sind in der Literatur bekannt:



Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse sind vier Carbonyl- und zwei Phosphinito-P-Liganden in cis-Position an das oktaedrisch konfigurierte Manganatom gebunden. Aufgrund der unsymmetrischen Wasserstoffbrücke O...H...O bildet sich ein nahezu planarer Heterocyclohexan-Ring aus, der erstmals durch selektive Oxidation von Phosphidoliganden aufgebaut wird. Die Salzbildung zum komplexen Anion läßt eine interessante Funktion als metallorganischer Chelatligand erwarten.

LEBENSLAUF

Christina Maria Zeiher,
geboren am 18. Aug. 1956 in Tübingen als Tochter des Schlossermeisters Eugen Zeiher und seiner Ehefrau Elsbeth, geb. Sautter

Schulbesuch

April 1963 – Dez. 1966	Melanchthonschule in Tübingen
Dez. 1966 – Mai 1975	Wildermuth-Gymnasium in Tübingen

Studium

ab WS 1975/76	Beginn des Lehramtsstudiums in den Fächern Chemie und Geographie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Juli 1977	Zwischenprüfung in beiden Fächern
Juli 1979 – Dez. 1979	Zulassungsarbeit in Chemie mit dem Thema: Triorganyl-Disulfinato-Komplexe von 5B-Elementen
14. April 1980	Staatsexamen in Chemie
27. April 1981	Staatsexamen in Geographie
Mai 1981 – Mai 1984	Dissertation unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. I.-P. Lorenz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

in Chemie:

E. Bayer, J. Gelinek, B. Haas, M. Hanack, U. Kunze, E. Lindner, O. Löhr, I.-P. Lorenz, H. Maier, H. Naumer, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, K.-P. Zeller;

in Geographie und Geologie:

H. K. Barth, H. Blume, A. Borsdorf, H. Grees, H.-D. Haas, C. Hannß, A. Karger, J. Loeschke, J. Neugebauer, K. H. Schröder, R. Schwarz, G. Schweizer, F. Westphal, H. Wilhelmy.